

**Chelatbildner mit superbasischen Donorfunktionen:
Synthese und Ligandeigenschaften von Oligoguanidinen
und Oligoiminophosphorsäuretriamiden**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Harald Wittmann

aus

Neuendettelsau

Marburg/Lahn 1999

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation

angenommen am: 05.07.1999

Erstgutachter: Prof. Dr. J. Sundermeyer

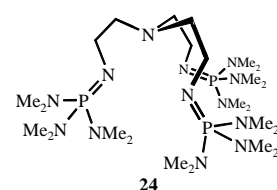
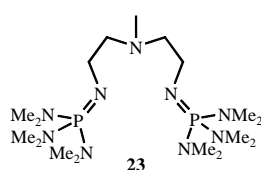
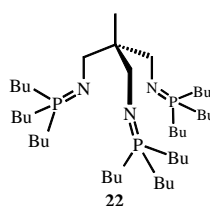
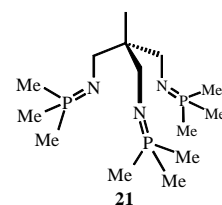
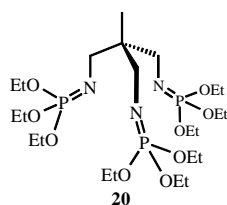
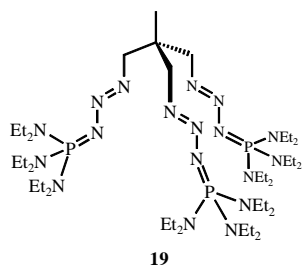
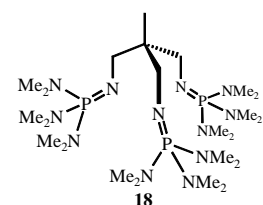
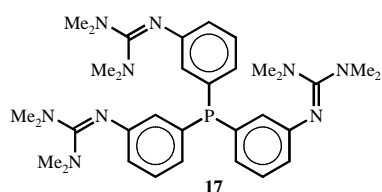
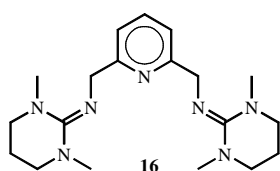
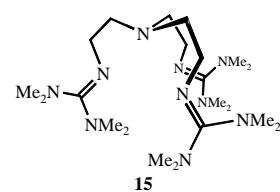
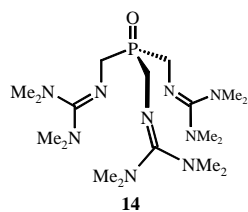
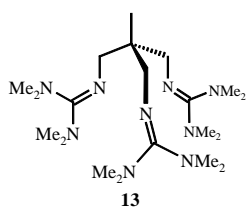
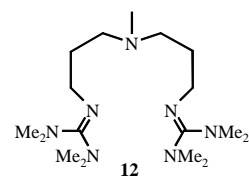
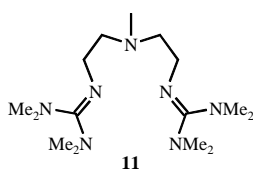
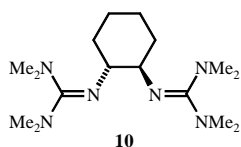
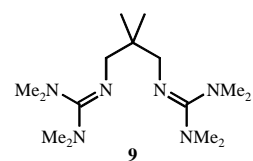
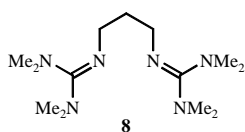
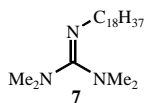
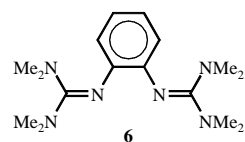
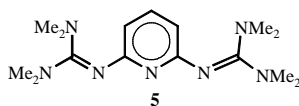
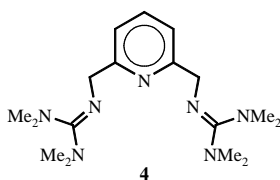
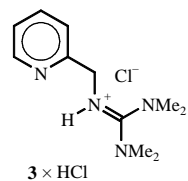
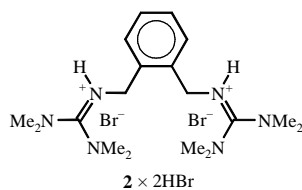
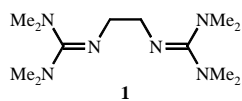
Zweitgutachter: Prof. Dr. C. Elschenbroich

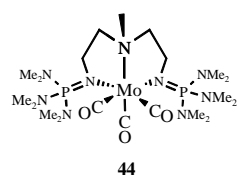
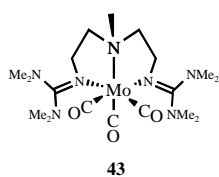
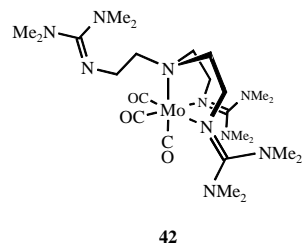
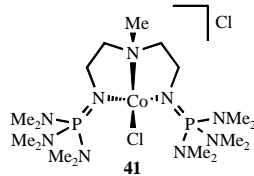
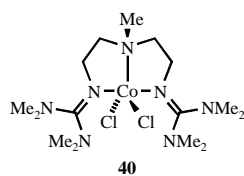
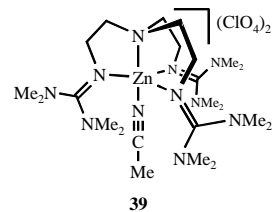
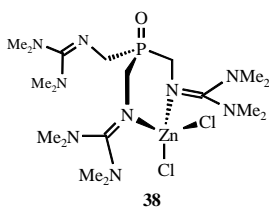
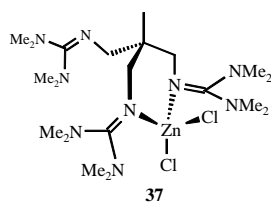
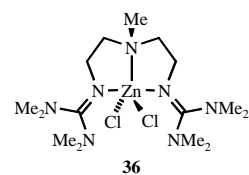
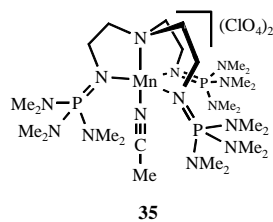
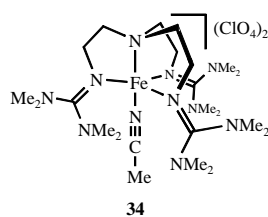
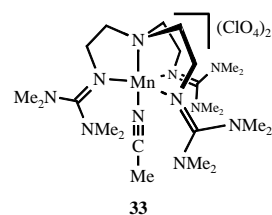
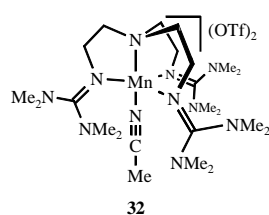
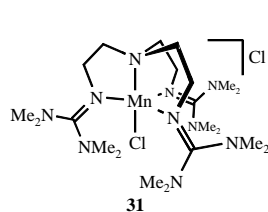
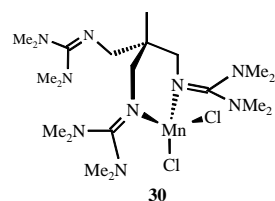
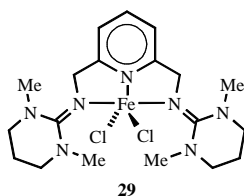
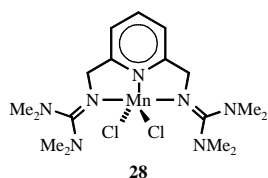
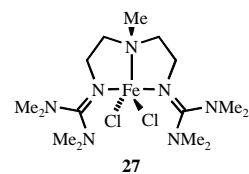
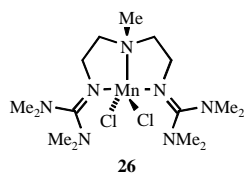
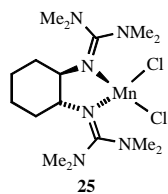
Tag der mündlichen Prüfung: 14.07.1999

„Dem Anwenden muß das Erkennen vorausgehen.“

Max Planck

für Anna Wittmann





Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Allgemeine Erläuterungen	VI
1 Einleitung	1
2 Kenntnisstand.....	5
2.1 Guanidine.....	5
2.1.1 Substituenteneinflüsse auf die Basizität	5
2.1.2 Elektronendonoreigenschaften.....	6
2.1.3 Stabilität.....	7
2.1.3.1 Hydrolysestabilität.....	7
2.1.3.2 Reduktions-/Oxidationsstabilität	7
2.1.4 Synthesemethoden	8
2.1.4.1 Alkylierung tetrasubstituierter Guanidine	8
2.1.4.2 Rathke-Synthese	8
2.1.4.3 Brederick-Methode	9
2.1.4.4 Kondensation von Aminen mit Vilsmeier-Salzen	10
2.1.4.5 Umsetzung von Isocyanidchloriden mit Aminen	11
2.1.5 Guanidine in Komplexverbindungen.....	12
2.1.5.1 Komplexe mit Guanidinium-Kationen	12
2.1.5.2 Komplexe mit Guanidin-Anionen	12
2.1.5.3 Komplexe mit neutralen Guanidinen.....	13
2.2 Iminophosphorsäuretriamide	17
2.2.1 Substituenteneinflüsse auf die Basizität	17
2.2.2 Elektronendonoreigenschaften.....	18
2.2.3 Stabilität	18
2.2.3.1 Hydrolysestabilität.....	18
2.2.3.2 Reduktions-/Oxidationsstabilität	19
2.2.4 Synthesemethoden	19
2.2.4.1 Staudinger-Reaktion	19
2.2.4.2 Kirsanov-Verfahren	20
2.2.4.3 Spezielle Methoden	21

2.2.5 Iminophosphorsäuretriamide in Komplexverbindungen	22
2.3 Mangan- und Eisen-Komplexe als Oxidationskatalysatoren.....	24
2.4 Zink-Komplexe als Enzymmimetika	27
3 Aufgabenstellung.....	28
4 Resultate und Diskussion.....	30
4.1 Oligoguanidin-Liganden	30
4.1.1 Synthese.....	30
4.1.1.1 Versuche zur Synthese durch Alkylierung	30
4.1.1.2 Versuche zur Synthese nach dem Brederick-Verfahren	33
4.1.1.3 Synthese durch Kondensation von Aminen mit Vilsmeier-Salzen.....	34
4.1.1.4 Anmerkungen zu den Synthesen der nicht käuflichen Aminvorstufen	40
4.1.2 Eigenschaften.....	42
4.1.2.1 Eigenschaften von Oligoguanidinen.....	42
4.1.2.2 Eigenschaften der Salze von Oligoguanidinen.....	44
4.1.2.3 Struktur von $1 \times 2\text{HCl}$ im Festkörper	45
4.1.2.4 Hydrolyse- und Oxidationsstabilität.....	50
4.2 Oligoiminophosphorsäuretriamid-Liganden	52
4.2.1 Synthese.....	52
4.2.1.1 Synthese durch Staudinger-Reaktion.....	52
4.2.1.2 Synthese durch Kondensation von Chlorphosphoniumchloriden mit Aminen	54
4.2.2 Eigenschaften.....	55
4.2.2.1 Eigenschaften von Oligoiminophosphorsäuretriamiden.....	55
4.2.2.2 Eigenschaften der Salze von Oligoiminophosphorsäuretriamiden.....	56
4.2.2.3 Struktur von $24 \times 3\text{HOTf}$ im Festkörper	56
4.2.2.4 Hydrolyse- und Oxidationsstabilität.....	59
4.3 Mangan- und Eisen-Komplexe	62
4.3.1 Versuche zur Komplexsynthese	62
4.3.2 Allgemeine Eigenschaften der dargestellten Guanidinkomplexe.....	63
4.3.3 Dargestellte Oligoguanidinkomplexe	64
4.3.3.1 Dichloro{(R,R)-1,2-di(2 <i>N</i> -(1,1,3,3-tetramethylguanidino))cyclohexan}- mangan(II) 25 und Struktur im Kristall	64

4.3.3.2 Dichloro{ methyl-di(2-(2 <i>N</i> -(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}- mangan(II) 26 und Struktur im Kristall	69
4.3.3.3 Dichloro{ methyl-di(2-(2 <i>N</i> -(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}- eisen(II) 27	75
4.3.3.4 Dichloro{ 2,6-di(2 <i>N</i> -(1,1,3,3-tetramethylguanidino)methyl)pyridin}- mangan(II) 28 und Struktur im Kristall	76
4.3.3.5 Dichloro{ 2,6-di(<i>N,N'</i> -dimethylhexahydropyrimidinimino)methyl)pyridin}- eisen(II) 29 und Struktur im Kristall.....	80
4.3.3.6 Dichloro{ 1,1,1-tris(2 <i>N</i> -(1,1,3,3-tetramethylguanidino)methyl)ethan}- mangan(II) 30 und Struktur im Kristall	85
4.3.3.7 Chloro{ tris-(2-(2 <i>N</i> -(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}mangan(II)- chlorid 31 und Struktur im Kristall	87
4.3.3.8 Acetonitril{ tris-(2-(2 <i>N</i> -(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}- mangan(II)bis(trifluormethansulfonat) 32 und Struktur im Kristall.....	92
4.3.3.9 Acetonitril{ tris-(2-(2 <i>N</i> -(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}- mangan(II)diperchlorat 33	97
4.3.3.10 Acetonitril{ tris-(2-(2 <i>N</i> -(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}- eisen(II)diperchlorat 34 und Struktur im Kristall	98
4.3.4 Weitere Versuche zur Komplexsynthese	102
4.3.4.1 Umsetzungen mit anderen Liganden oder Ligand-Salz-Kombinationen	102
4.3.4.2 Umsetzungen mit dreiwertigen Eisensalzen.....	104
4.3.4.3 Versuche zur Synthese höhervalenter, verbrückter Komplexe	105
4.3.5 Cyclovoltammetrische Messungen	108
4.4 Zink-Komplexe	115
4.4.1 Synthese und Eigenschaften der Oligoguanidinkomplexe.....	115
4.4.2 Dargestellte Oligoguanidinkomplexe	116
4.4.2.1 Dichloro{ methyl-di(2-(2 <i>N</i> -(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}- zink(II) 36	116
4.4.2.2 Dichloro{ 1,1,1-tris(2 <i>N</i> -(1,1,3,3-tetramethylguanidino)methyl)ethan}- zink(II) 37 und Struktur im Kristall	117
4.4.2.3 Dichloro{ tris(2 <i>N</i> -(1,1,3,3-tetramethylguanidino)methyl)phosphanoxid}- zink(II) 38	120
4.4.2.4 Acetonitril{ tris-(2-(2 <i>N</i> -(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}- zink(II)diperchlorat 39 und Struktur im Kristall.....	121
4.5 Cobalt-Komplexe.....	127
4.5.1 Dichloro{ methyl-di(2-(2 <i>N</i> -(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}- cobalt(II) 40 und Struktur im Kristall	127

4.5.2 Chloro{methyl-di-(2-(tris(dimethylamino)phosphoranylideno)ethyl)-amin}cobalt(II)chlorid 41 und Struktur im Kristall.....	131
4.6 Molybdän-Komplexe	137
4.6.1 Synthetisierte Komplexe.....	137
4.6.1.1 Tricarbonyl{ <i>fac</i> -tris-(2-(2 <i>N</i> -(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}-molybdän(0) 42 und Struktur im Kristall	137
4.6.1.2 Tricarbonyl{ <i>fac</i> -methyl-di-(2-(2 <i>N</i> -(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)-amin}molybdän(0) 43	140
4.6.1.3 Tricarbonyl{ <i>fac</i> -methyl-di-(2-(tris(dimethylamino)phosphoranylideno)ethyl)amin}molybdän(0) 44	141
4.6.2 Diskussion der IR-Daten der synthetisierten Komplexe.....	141
5 Zusammenfassung und Ausblick	143
5.1 Ziele	143
5.2 Synthese und Stabilität der Liganden	144
5.3 Koordinationschemie der neuen Liganden.....	146
5.3.1 Sterischer Anspruch.....	146
5.3.2 Donorcharakter der Liganden	149
5.3.3 Hydrolyselabilität der M-N-Bindung.....	151
5.4 Ausblick	152
6 Experimenteller Teil	153
6.1 Allgemeine Arbeitstechnik	153
6.2 Spektroskopische Methoden	153
6.3 Analytische Methoden	155
6.4 Synthesen literaturbekannter Verbindungen.....	155
6.5 Allgemeine Arbeitsvorschriften	160
6.6 Synthese und Stabilität der Oligoguanidine.....	164
6.7 Synthese und Stabilität der Oligoiminophosphorsäuretriamide.....	183
6.8 Eisen- und Mangan-Komplexe	189

6.9 Zink-Komplexe	194
6.10 Cobalt-Komplexe.....	197
6.11 Molybdän-Komplexe.....	198
7 Literaturverzeichnis.....	200

Allgemeine Erläuterungen

Im Text weisen hochgestellte arabische Zahlen in eckigen Klammern auf die entsprechende Literaturstelle im Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit hin. In Tabellen verweisen hochgestellte Kleinbuchstaben in eckigen Klammern auf eine Fußnote. Fettgedruckte arabische Zahlen beziehen sich auf Strukturformeln neu beschriebener Verbindungen (eine Übersicht bietet die Ausklapptafel am Ende der Arbeit). Abbildungen und Tabellen werden in jedem Kapitel fortlaufend nummeriert.

Folgende Abkürzungen und Symbole wurden verwendet

Ø	Mittelwert (gleichartiger Abstände, Winkel usw.)
$\Sigma(\angle) A$	Summe der ein Atom A umgebenden Winkel
abs.	absolutiert und unter Schutzgas aufbewahrt
Ac	Acetyl
Ar	Aryl (allgemein, falls nicht näher spezifiziert)
BAMP	2,6-Bis(aminomethyl)pyridin
B.M.	Bohrsches Magneton ($9.274078 \times 10^{-24} \text{ A m}^2$)
bpy	2,2'-Bipyridin
Bu, <i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>t</i> Oct	1,1,3,3-Tetramethylbutyl
d	Abstand
DBN	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
dien	Diethylentriamin
DMF, dmf	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMG	<i>N,N</i> -Dimethylguanidin
DMSO	Dimethylsulfoxid
<i>n</i> Dodec	<i>n</i> -Dodecyl
DTFA	Deuterotrifluoressigsäure
E	Ebene

Et	Ethyl
i. Vak.	im Ölpumpenvakuum bei ca. 10^{-2} mbar
HMPT	<i>N,N,N',N',N'',N''</i> -Hexamethylphosphorsäuretriamid
L	neutraler 2-Elektronen-Ligand (allgemein, falls nicht näher spezifiziert)
M	Metall
Me	Methyl
<i>n</i> Octadec	<i>n</i> -Octadecyl
OTf	Trifluormethansulfonat (Triflat)
Ph	Phenyl
PMG	<i>N,N,N',N',N'',N''</i> -Pentamethylguanidin
Pr, <i>n</i> Pr	<i>n</i> -Propyl
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
R	Alkyl- oder Arylrest (allgemein, falls nicht näher spezifiziert)
Me-P ₁	Heptamethyliminophosphorsäuretriamid
TACN	1,4,7-Triazacyclononan
tame	1,1,1-Tris(aminomethyl)ethan
<i>t</i> Bu-P ₁	1- <i>tert</i> -Butyltris(dimethylamino)iminophosphoran
<i>t</i> Bu-P ₄	1- <i>tert</i> -Butyltris[tris(dimethylamino)phosphoranylidenamino]iminophosphoran
THF	Tetrahydrofuran
TMG	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylguanidin
TMS	Trimethylsilyl
tmeda	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
Tos	<i>para</i> -Toluolsulfonyl
tren	Tris(2-aminoethyl)amin
trpy	2,2':6',2''-Terpyridin
X	monoanionischer 2-Elektronen-Ligand (allgemein, falls nicht näher spezifiziert)

1 Einleitung

Guanidine, die Iminoderivate des Harnstoffs, bilden eine der zahlenmäßig größten Gruppen unter den Kohlensäure-Abkömmlingen. Von dieser Stoffklasse, deren charakteristisches Strukturelement in Abbildung 1 dargestellt ist, existieren sehr viele verschiedenartig substituierte Vertreter.^[1]

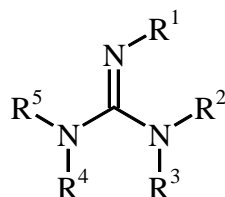


Abbildung 1. Charakteristisches Strukturelement der Guanidine.

Herausragende Eigenschaft dieser Funktion ist ihre extrem hohe *Basizität*, die auf der Bildung eines stark resonanzstabilisierten Kations beruht (Abbildung 2).^[2-4]

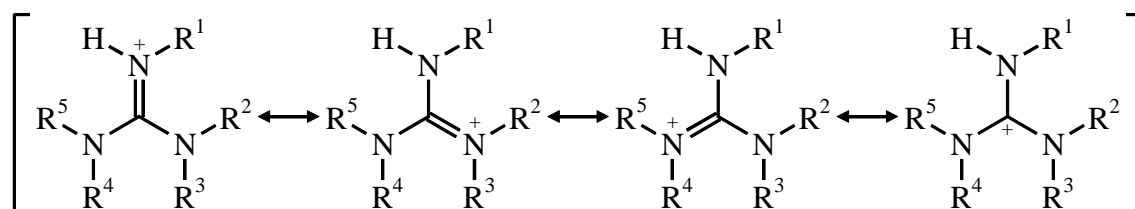


Abbildung 2. Resonanzstabilisierung in Guanidiniumgruppen.

Guanidine zählen damit zu den stärksten bekannten organischen Neutralbasen,^[2-4] übertroffen im wesentlichen nur noch von den Iminophosphorsäuretriamiden und verwandten Phosphazenen,^[4,5] deren konjugierte Säuren in ähnlicher Weise, nämlich als Aminophosphoniumionen, stabilisiert sind (Abbildung 3).^[6]

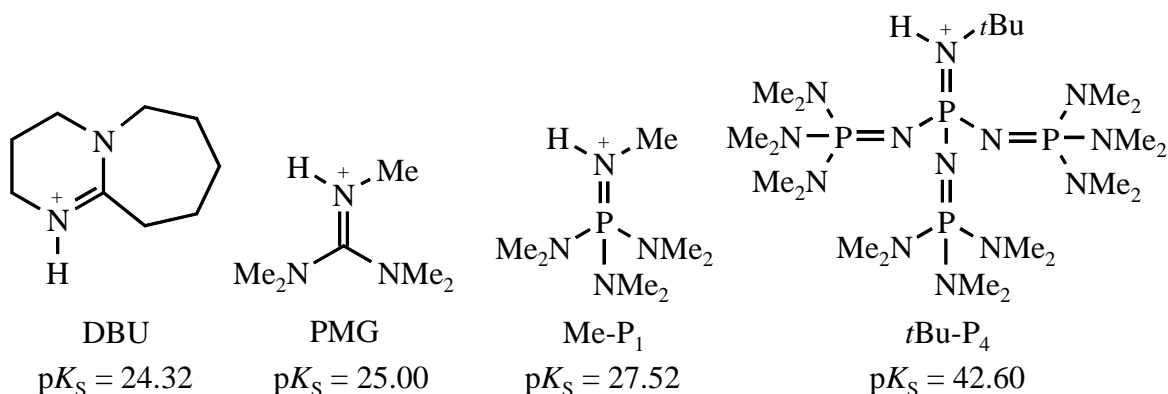


Abbildung 3. Konjugierte Säuren starker Neutralbasen und pK_S -Werte in MeCN.^[4]

Die Guanidine zeichnen sich weiterhin durch große *Hydrophilie*^[7,8] aus, die in der hohen Polarität sowie der Möglichkeit zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen begründet liegt.

Während Iminophosphorsäuretriamide vorwiegend im Labor als starke Neutralbasen^[4] von Bedeutung sind, trifft man Guanidine auch in der Natur praktisch überall an,^[9] beispielsweise in Verbindungen der Aminosäure Arginin. Aufgrund ihrer hohen Basizität liegen sie dort nahezu ausschließlich in protonierter Form vor^[10] und tragen dadurch maßgeblich zur Löslichkeitsvermittlung von Naturstoffen bei.^[11] Da protonierte Guanidin-Funktionen auch ideale strukturelle Voraussetzungen zur Ausbildung von Salzbrücken mit anionischen Gruppen besitzen, sind sie überdies wichtig zur Stabilisierung von Proteinkonformationen sowie zur Fixierung und molekularen Erkennung von Substraten in Enzymen.^[7,8,11,12]

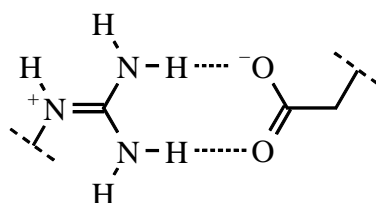


Abbildung 4. Salzbrücke zwischen einer Guanidiniumgruppe und einem Carboxylatanion.

Diese Möglichkeit wurde, unter anderem von J.-M. Lehn,^[13] vielfältig bei Versuchen genutzt, Guanidiniumgruppen biomimetisch^[8,14] und in der supramolekularen Chemie^[8,15] zur - neuerdings sogar chemoselektiven^[16] - Komplexierung von Anionen einzusetzen.

Ein weiterer Schwerpunkt aktueller Forschung auf dem Gebiet der Guanidine ist die Verwendung protonierter Guanidiningruppen als Löslichkeitsvermittler in sonst wenig wasserlöslichen Molekülen, wie etwa Arylphosphanen (Abbildung 5).^[17,18]

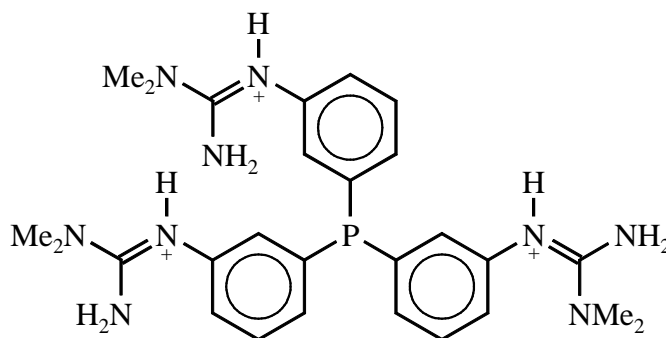


Abbildung 5. Ein Guanidinium-funktionalisiertes, wasserlösliches Arylphosphan.^[17,18]

So baute man Guanidiniumgruppen auch in kationische Lipide ein, die - wiederum von Lehn und Mitarbeitern - als künstliche Gentransfervektoren genutzt wurden.^[19]

Industriell finden Guanidine überwiegend als Bestandteile oder Zwischenprodukte in der Herstellung von Pharmazeutika und Pflanzenschutzpräparaten Verwendung. Einfachere Guanidiniumsalze sind als Imprägnier- oder Flammschutzmittel sowie teilweise als Emulgatoren oder antistatische Agenzien in der Textil- und Papierindustrie von Bedeutung.^[9]

Technisch genutzt wird auch die Fähigkeit der Guanidin-Funktion, in der protonierten Form Anionen zu binden, beispielsweise zur Gewinnung von Gold aus cyanidischen Lauge durch entsprechend modifizierte Ionentauscherharze.^[20]

In der organischen Synthese dominiert dagegen der auf grundlegende Arbeiten von D. H. R. Barton^[21,22] zurückgehende Einsatz entsprechend substituierter Guanidine als starke, sterisch anspruchsvolle und nicht nucleophile Neutralbasen.^[3,9] Daneben wurde für hexaalkylierte Guanidiniumsalze auch eine Verwendungsmöglichkeit als Phasentransferkatalysatoren vorhergesagt^[23] und bestätigt.^[24,25]

Erstaunlicherweise existieren jedoch nur relativ wenige Arbeiten über systematische Versuche, die mit den bekannt hohen Basizitäten der Guanidin- und Iminophosphorsäuretriamid-Funktion verbundenen, potentiell guten Donorqualitäten ihrer sp^2 -Stickstoffatome in Neutralliganden für die Koordinationschemie zu nutzen.^[26] Dies ist umso bemerkenswerter, da die Komplexchemie von jeweils verwandten Verbindungsklassen wie Biguaniden^[26,27] einerseits und der übergeordneten Familie der Iminophosphorane^[28-30] andererseits recht gut entwickelt ist (Abbildung 6).

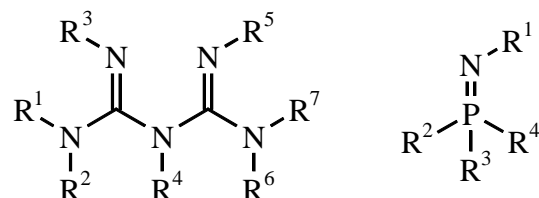
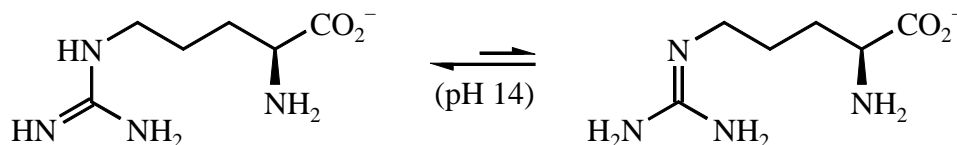


Abbildung 6. Grundstrukturen der Biguanide und Iminophosphorane.

Dabei sollten beide Funktionalitäten, $RN=C(NR_2)_2$ wie auch $RN=P(NR_2)_3$, neben hoher Basizität noch weitere Eigenschaften zeigen, die ihre Untersuchung im Vergleich zu gängigen N-Donorgruppen reizvoll macht. Zum einen dürfen wegen des π -Systems neben der reinen σ -Donoreigenschaft noch andere Metall-Ligand-Wechselwirkungen (π -Donor-, π^* -Akzeptorqualitäten) bis hin zu einer eventuellen Redoxaktivität erwartet werden.^[31]

Zum anderen sollte durch Variation der Substituenten an den Aminogruppen eine sehr gute Feinabstimmung der Ligandcharakteristika hinsichtlich Löslichkeit, sterischem Anspruch und Donorqualität möglich sein. Das für eine Verwendung in Liganden potentiell problematische Auftreten einer Tautomerie, welches beispielsweise von Guanidinen durchaus

bekannt ist,^[3,32] kann durch Einsatz vollsubstituierter Derivate vermieden und damit ein genau definiertes Donorzentrum in den Funktionalitäten geschaffen werden (Schema 1).



Schema 1. Amino-Imino-Tautomerie in Guanidinen am Beispiel von *L*-Arginin.^[3,32]

Führt man sich - unter Berücksichtigung der immensen Bedeutung insbesondere mehrzähliger N-Donorliganden in der Koordinationschemie - die genannten Möglichkeiten der Guanidin- und Iminophosphorsäuretriamid-Funktion vor Augen, so stellt sich die Frage, ob mit mehrfach derart funktionalisierten Strukturen nicht eine neue Klasse oligodentater Liganden als Alternative zu den bislang dominierenden Systemen auf Basis von Oligoaminen, -pyrazolen, -imidazolen und -pyridinen geschaffen werden kann.

Ein exemplarisch interessanter Bereich der Koordinationschemie, in dem N-Donorliganden sehr häufig eingesetzt werden, ist die katalytische Aktivierung von Peroxiden durch mehrkernige, höhervalente Mangan- und Eisenkomplexe in wässrigen Systemen.^[33-36] Dieses Feld wird derzeit im Hinblick auf eine Untersuchung aktiver Zentren von Enzymen wie Peroxidasen,^[35] Oxygenasen^[36,37] oder dem Photosystem II,^[38-41] intensiv erforscht. Darüber hinaus besteht an derartigen Verbindungen als Bleich- und Oxidationskatalysatoren ein großes industriell-technisches Interesse, was durch zahlreiche Patentierungsaktivitäten^[33-35,42-51] auf diesem Gebiet belegt wird.

Auch über die Funktionsweisen Zink-haltiger Enzyme, beispielsweise Hydrolasen, konnten anhand einfacher Komplexe mehrzähliger Liganden mit verschiedenen N-Donorfunktionen als Modelle sehr interessante Erkenntnisse gewonnen werden.^[52-63]

Für beide genannten Verwendungsbereiche sind neben Basizität und Donorqualität der Liganden besonders deren Wasserlöslichkeit sowie ihre Stabilität hinsichtlich Hydrolyse und Oxidation/Reduktion von entscheidender Bedeutung. Ebenso wichtig sind jedoch auch die Löslichkeit der gebildeten Komplexe und die Hydrolyseresistenz der Metall-Ligand-Bindung.

Inwieweit nun Verbindungen mit mehreren Guanidin- und Iminophosphorsäuretriamid-Donorfunktionen tatsächlich günstige Eigenschaften als Neutralliganden aufweisen, soll in dieser Arbeit auch hinsichtlich der exemplarisch beschriebenen Anwendungsgebiete geprüft werden.

2 Kenntnisstand

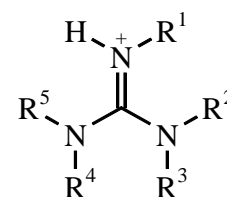
2.1 Guanidine

2.1.1 Substituenteneinflüsse auf die Basizität

Wie die Daten in Tabelle 1 zeigen, wird die Basizität der Guanidin-Funktion durch Substituenten maßgeblich beeinflusst.^[3,4,64]

Tabelle 1. pK_S -Werte der konjugierten Säuren von Guanidinen in Wasser und MeCN.^[3,4]

Eintrag	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	pK_S (H ₂ O)	pK_S (MeCN)
1	H	H	H	H	H	13.6	
2	Me	H	H	H	H	13.4	
3	Ph	H	H	H	H	10.77	
4	Ac	H	H	H	H	8.20	
5	H	Me	Me	Me	Me	13.6	23.3
6	Me	Me	Me	Me	Me	15.6	25.0
7	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	13.8	
8	-(CH ₂) ₃ -	-(CH ₂) ₃ -	Me				25.43



Durch Einführung einer Methylgruppe (Eintrag 2) sinkt die Basizität im Vergleich zur unsubstituierten Stammverbindung Guanidin (Eintrag 1) leicht ab, da die Äquivalenz der Resonanzstrukturen des konjugierten Kations aufgehoben wird.^[3] Bei mehrfacher Methylsubstitution (Eintrag 5 + 6) wird dieser Effekt jedoch durch die Donorwirkung der Substituenten zunehmend kompensiert und schließlich sogar übertroffen.^[4]

Die Vollsubstitution mit sterisch anspruchsvolleren Alkylgruppen (Eintrag 7) führt dagegen zu einer leichten Senkung der Basizität im Vergleich zu PMG (Eintrag 6). Grund dafür ist, daß in solchen Fällen wegen Verdrillung der Substituentenebenen die Effizienz der Konjugation im Kation abnimmt.^[4,64] Werden derartige Verzerrungen durch Einbindung der Guanidiningruppe in ein Ringsystem verhindert (Eintrag 8), beobachtet man daher eine geringfügige Basizitätssteigerung gegenüber PMG (Eintrag 6).^[4,5,65]

Dagegen ist bei Einführung von Akzeptor- und Arylsubstituenten grundsätzlich eine Abnahme der Basizität von Guanidin-Funktionen (Eintrag 3 + 4) zu verzeichnen.^[3,66-68]

2.1.2 Elektronendonoreigenschaften

Daß die hohe Basizität der Guanidin-Funktion mit guten Elektronendonoreigenschaften einhergeht, wurde durch eine Bestimmung der Hammett-Parameter für die Tetramethylguanidin-Gruppe bestätigt.^[66]

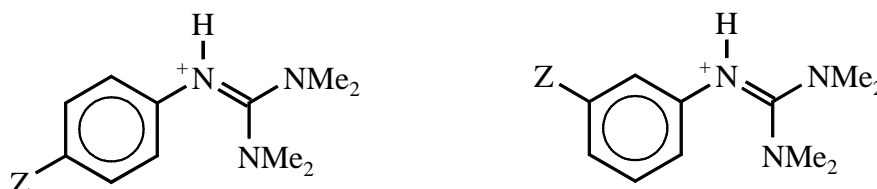


Abbildung 7. Systeme zur Ermittlung der Hammett-Parameter für die Tetramethylguanidin-Gruppe (Z = variabler Substituent).^[66]

Dazu wurden die pK_S -Werte der in Abbildung 7 gezeigten Systeme für verschiedene Substituenten Z potentiometrisch ermittelt und damit die Reaktionskonstante ρ zu 1.84 bestimmt. Diese stellt ein Maß für die Empfindlichkeit eines Reaktionszentrums gegen Substituenteneffekte am Aromaten dar und ist hier relativ klein verglichen mit dem Wert aus analogen Untersuchungen substituierter Aniline ($\rho = 2.85$).^[66] Grund dafür ist die hohe Resonanzstabilisierung der positiven Ladung durch die Dimethylaminogruppen der Guanidineinheit, welche vom Aromatenring verhältnismäßig weit entfernt sind und somit von dessen elektronischer Situation kaum beeinflusst werden.^[66]

Mit den pK_S -Messungen jener Systeme, in denen Z eine zweite Tetramethylguanidin-Gruppe darstellt, konnten so die Hammett-Konstanten σ_m und σ_p (die umso kleiner sind, je besser die Elektronendonoreigenschaft eines Substituenten ist) errechnet werden. Die erhaltenen Werte $\sigma_m = -0.6$ und $\sigma_p = -0.8$ stimmen gut mit jenen von -0.62 und -0.88 überein, die aus ^{35}Cl -NMR-Experimenten ermittelt wurden.^[67] Demnach fungiert die Tetramethylguanidin-Gruppe sowohl durch Induktion als auch durch Resonanzeffekte als ausgezeichneter Elektronendonator (Tabelle 2).

Tabelle 2. Substituentenkonstanten σ_m und σ_p für Elektronendonorguppen.^[67,69]

Gruppe	σ_p	σ_m
$\text{N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$	-0.88	-0.62
O^-	-0.81	-0.47
NMe_2	-0.63	-0.10
NH_2	-0.57	-0.09
OMe	-0.28	0.10

Die im Vergleich zur Dimethylamin-Funktion besseren Donorqualitäten zeigen sich auch bei der Verwendung von Tetraalkylguanidinsubstituenten als Donoren in nichtlinearen optischen Chromophoren zweiter Ordnung. Auffallenderweise führt dabei die Einbindung der Dialkylaminogruppen des Guanidinsubstituenten in ein Ringsystem nicht zu einer verbesserten Donorfähigkeit.^[70]

2.1.3 Stabilität

2.1.3.1 Hydrolysestabilität

Die Salze der Stammverbindung Guanidin mit starken Säuren sind in kochendem Wasser unbegrenzt stabil. Dies zeigt die weitgehende Resistenz der hochstabilisierten Kationen bei neutralem pH-Wert gegen einen hydrolytischen Angriff. In einer (alkalisch reagierenden) wässrigen Lösung (1.3M) findet man Guanidin nach 31 Tagen bei Raumtemperatur zu 19 % hydrolysiert. Primäres Produkt der Reaktion ist Harnstoff, der schließlich weiter zu Ammoniak und Kohlendioxid zersetzt wird. Temperaturerhöhung sowie Basenzusatz beschleunigen die Hydrolyse deutlich, da das (aufgrund seiner hohen Basizität bis weit in den alkalischen pH-Bereich hinein) kationisch-protoniert vorliegende Guanidin durch die stärker nucleophilen Hydroxid-Ionen schneller angegriffen wird als durch Wasser.^[3,71]

Die Pentamethylsubstitution erhöht die Anfälligkeit gegen Hydrolyse. Für eine 1M Lösung von PMG in Wasser erhält man bei 22 °C eine Halbwertszeit von 4 Stunden, wobei die Vergleichswerte für DBN 1 Minute und für DBU 1.75 Stunden betragen.^[5] Über den Einfluß von Temperatur und pH-Wert auf die Hydrolysegeschwindigkeit liegen keine Daten vor. Analog zu den Verhältnissen bei der Stammverbindung ist jedoch von einer Beschleunigung durch Erhöhung von Temperatur und pH-Wert auszugehen.

2.1.3.2 Reduktions-/Oxidationsstabilität

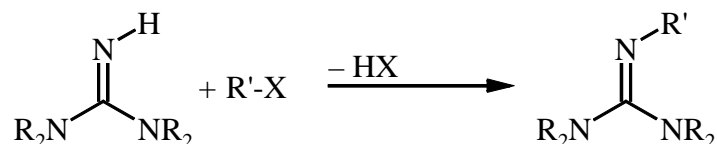
Guanidine gelten allgemein nicht als Reduktionsmittel, reagieren jedoch durchaus mit starken Oxidantien. Dementsprechend können durch Umsetzung mit Hypohalogeniten stabile *N*-Chloro- bzw. *N*-Bromoguanidine erzeugt werden.^[2] TMG reagiert jedoch unter diesen Bedingungen nicht, nur seine direkte Halogenierung in Lösung ist möglich.^[72]

Die Empfindlichkeit von Guanidinen gegenüber Reduktion ist gering.^[2] So werden mit LiAlH_4 Acylgruppen selektiv in Gegenwart von Guanidin-Funktionen reduziert. Weiterhin findet unter gängigen Bedingungen keine Hydrierung von Guanidiniumsalzen statt.^[2,73]

2.1.4 Synthesemethoden

2.1.4.1 Alkylierung tetrasubstituierter Guanidine

Die prinzipiell einfachste Methode zur Synthese pentasubstituierter Guanidine ist eine Alkylierung tetrasubstituierter Guanidine (Schema 2).



Schema 2. Alkylierung tetrasubstituierter Guanidine.

Allerdings findet man in der Literatur nur ein einziges pentaalkyliertes Guanidin, das auf diesem Weg dargestellt wurde, nämlich 2-Benzyl-1,1,3,3-tetramethylguanidin:^[65,74]

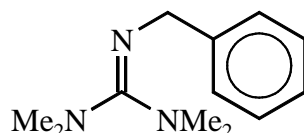
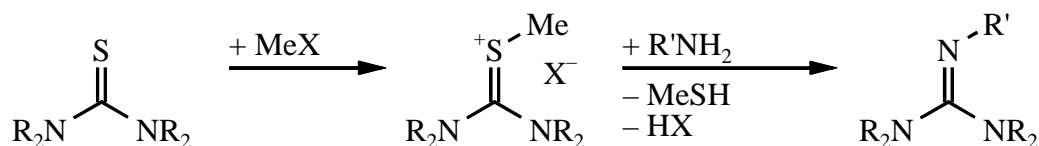


Abbildung 8. 2-Benzyl-1,1,3,3-tetramethylguanidin.

Grund dafür ist die Schwierigkeit, bei diesem Verfahren die Bildung von Nebenprodukten durch Konkurrenzreaktionen wie Mehrfachalkylierungen und (bei 2-Benzyl-1,1,3,3-tetramethylguanidin mangels β -Wasserstoffatomen unmögliche) Eliminierungen mit Guanidinen als Basen zu vermeiden.

2.1.4.2 Rathke-Synthese

Eine der ältesten und am häufigsten verwendeten Guanidinsynthesen geht auf Rathke zurück.^[75] Dabei werden aus Thioharnstoffen durch Umsetzung mit Methyljodid oder Dimethylsulfat die *S*-Methylthiuroniumsalze hergestellt und die derart aktivierten Vorstufen mit Aminen unter Abspaltung von Methanthiol kondensiert (Schema 3).



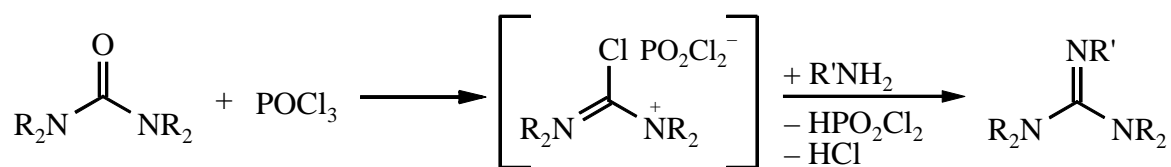
Schema 3. Rathke-Methode zur Guanidinsynthese.

Auf diesem Weg konnte auch PMG dargestellt werden, allerdings nur in geringer Ausbeute von 21 %.^[76] Sterisch anspruchsvolle Amine, beispielsweise *tert*-Butylamin, lassen sich nach diesem Verfahren nicht umsetzen.^[77] Weiterhin ist die Tatsache präparativ nachteilig, daß bei dieser Methode Methanthiol freigesetzt wird.

Dieses Problem konnte durch Abfangen des Thioms mit HgCl_2 gelöst und dabei die Ausbeute an PMG auf 70 % gesteigert werden.^[78] Andere einfache Pentaalkylguanidine sowie 2-Phenyl-1,1,3,3-tetramethylguanidin wurden ebenfalls auf diese Weise erhalten.^[79,80] Aus heutiger Sicht ist allerdings auch eine Verwendung von Quecksilbersalzen nicht wünschenswert. Der alternative Einsatz von *O*-Methylisouroniumsalzen zur Vermeidung der Thiolbildung ist - vermutlich wegen zu geringer Reaktivität - für die Darstellung von Pentaalkylguanidinen ohne praktische Bedeutung.^[1,77]

2.1.4.3 Brederick-Methode

Bei der von H. und K. Brederick entwickelten Methode werden Harnstoffe durch Umsetzung mit POCl_3 zur Reaktion mit Aminen aktiviert (Schema 4):^[66,67,74,80]



Schema 4. Guanidinsynthese nach Brederick.

Dieses Verfahren ermöglicht neben der Synthese verschiedener Pentaalkyl- und Aryltetraalkylguanidine (Abbildung 9) mit Ausbeuten zwischen 32 und 90 % auch die Darstellung von *m*- und *p*-Di-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)benzol (70 bzw. 60 %)^[24,67,80-83]

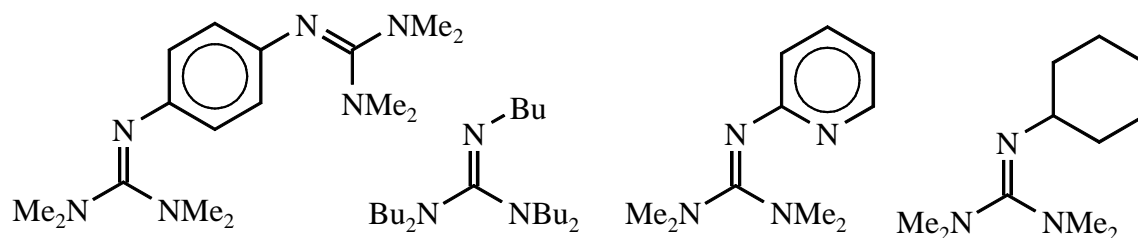
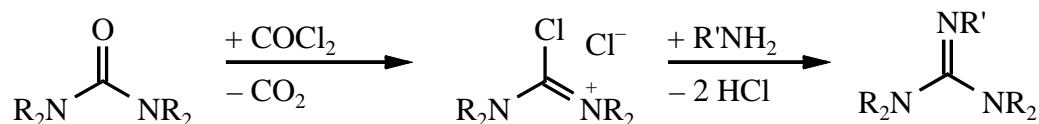


Abbildung 9. Beispiele nach dem Brederick-Verfahren dargestellter Guanidine.

Obwohl eine äquimolare Umsetzung von Harnstoff, POCl_3 und Amin möglich ist, scheint bei diesem Verfahren die Verwendung von Überschüssen Amin und POCl_3 präparativ vorteilhaft.^[66,67,70] Des weiteren sind dabei Thioharnstoffe - wahrscheinlich wegen der größeren Nucleophilie des Schwefelatoms,^[21,22] die den primären Angriff von POCl_3 erleichtert - reaktiver als Harnstoffe. Nachteilig sind bei diesem Verfahren jedoch die allgemein relativ langen Reaktionszeiten von teilweise bis zu 8 Stunden.

2.1.4.4 Kondensation von Aminen mit Vilsmeier-Salzen

Die stärkste Aktivierung von Harnstoffen zur Kondensation mit Aminen erreicht man durch ihre Überführung in isolierbare Chlorformamidiniumchloride, die sogenannten Vilsmeier-Salze.^[77] Dazu werden die Harnstoffe meist mit Phosgen umgesetzt:



Schema 5. Guanidinsynthese durch Kondensation von Vilsmeier-Salzen mit Aminen.

Prinzipiell kann das Phosgen auch durch Oxalylchlorid substituiert werden, wobei dann die Reaktion jedoch unter CO-Entwicklung verläuft.^[84,85] Zur Darstellung von Vilsmeier-Salzen, die an den Aminogruppen sterisch anspruchsvolle Substituenten wie *i*Pr tragen, werden als Edukte die stärker nucleophilen und damit reaktiveren Thioharnstoffe verwendet.^[21,22]

Die Methode, von Eilingsfeld, Seefelder und Weidinger entwickelt, erlaubt die Synthese einer Vielzahl substituierter Aryltetraalkylguanidine in Ausbeuten zwischen 43 und 86 %.^[74,86,87] Auch das 2,2'-Bis[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]biphenyl wurde so in 48 % Ausbeute erhalten (Abbildung 10).^[88]

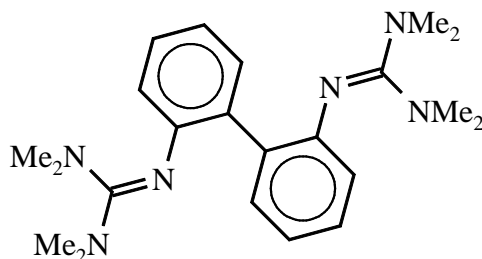
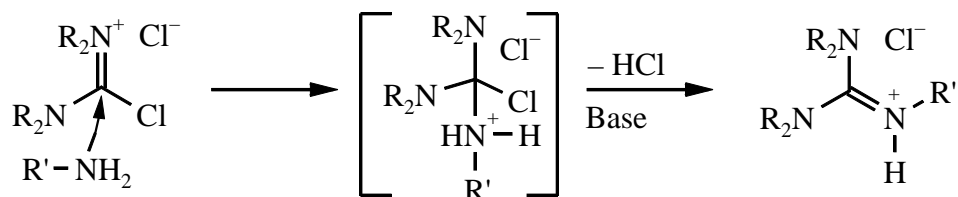


Abbildung 10. 2,2'-Bis[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]biphenyl.

Obwohl eine äquimolare Umsetzung von Vilsmeier-Salz und Amin zu akzeptablen Resultaten führt, ergibt die Verwendung eines Überschusses Amin durchschnittlich noch bessere Ausbeuten. Diese Beobachtung wurde bei der Synthese einer breiten Palette penta-substituierter Guanidine genutzt, so auch zur Darstellung der sterisch extrem gehinderten Verbindung 2-*tert*-Butyl-1,1,3,3-tetraisopropylguanidin durch Barton.^[21,22,64,89]

Verständlich wird dieser Sachverhalt bei einer genaueren Betrachtung des wahrscheinlichen Ablaufs einer Kondensation von Aminen mit Vilsmeier-Salzen (Schema 6). Danach ist offensichtlich, daß bei Anwesenheit einer Base, die ein Äquivalent entstehendes HCl aufnimmt, der Fortgang der Reaktion zur Zwischenstufe des Guanidiniumsalzes wesentlich erleichtert wird. Eine ähnliche Überlegung sollte auch den effizienteren Verlauf des Bredereck-Verfahrens in Anwesenheit eines Überschusses Amin erklären.

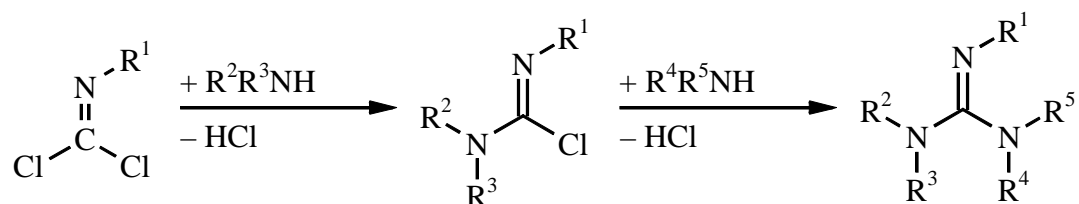


Schema 6. Wahrscheinlicher Ablauf der Kondensation von Aminen mit Vilsmeier-Salzen.

Methodisch umgesetzt wurde diese Erkenntnis durch Kantlehner und Mitarbeiter, die bei der Synthese je Teil Vilsmeier-Salz ein Äquivalent Triethylamin als Hilfsbase zufügten. Auf diesem Weg lassen sich pentasubstituierte Guanidine in Ausbeuten zwischen 79 und 90 % gewinnen.^[90] Das dabei entstehende Ammoniumhydrochlorid kann mit stöchiometrischen Mengen NaOH deprotoniert und nach Entfernen der Hilfsbase das Guanidiniumchlorid erhalten werden.

2.1.4.5 Umsetzung von Isocyaniddichloriden mit Aminen

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung pentasubstituierter Guanidine besteht in der Umsetzung von Isocyaniddichloriden mit sekundären Aminen.



Schema 7. Guanidine durch Umsetzung von Isocyaniddichloriden mit Aminen.

Dabei konnte auch Aziridin als Aminkomponente eingesetzt werden (Abbildung 11).^[1,91]

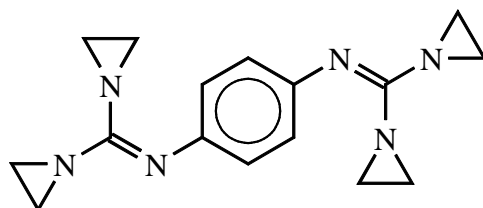


Abbildung 11. *N,N'*-bis-(bis-aziridin-1-yl-methylen)-1,4-diaminobenzol

Eine Reihe pentaalkylierter Guanidine wurde nach dieser Methode in guten Ausbeuten von 60-70 % erhalten.^[64]

Dieses Verfahren stellt wegen der prinzipiell gegebenen Möglichkeit, die intermediären Chlorformamidine zu isolieren und diese mit anderen Aminen umzusetzen, eine interessante Syntheseroute für unsymmetrisch substituierte Guanidine dar. Chlorformamidine sind jedoch auch auf anderen Wegen zugänglich.

2.1.5 Guanidine in Komplexverbindungen

2.1.5.1 Komplexe mit Guanidinium-Kationen

Komplexe mit kationischen Guanidinen enthalten häufig das protonierte, unsubstituierte Guanidin oder das Hexamethylguanidinium-Kation, da diese symmetrischen, hochstabilisierten Ionen sehr gute Kristallisationseigenschaften aufweisen.^[26,92-98] Das Hexamethylguanidinium-Kation, welches sowohl isoelektronisch als auch isostrukturell zu $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ ist,^[95] wird beispielsweise im Mangan-Komplex $[\text{C}(\text{NMe}_2)_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]$ ^[93] gefunden:

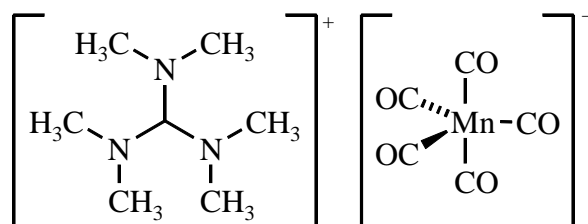


Abbildung 12. $[\text{C}(\text{NMe}_2)_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]$ ^[93]

Auch die in der Einleitung erwähnten Anionen-Komplexone, welche ebenfalls Guanidiniumgruppen enthalten, sind prinzipiell dieser Kategorie zuzuordnen. Da es sich in diesen Fällen jedoch nicht um Metallkomplexe handelt, werden sie hier nicht weiter erörtert.

2.1.5.2 Komplexe mit Guanidin-Anionen

Guanidine als anionische Liganden sind ebenfalls bekannt.^[26] Beispielsweise wurde für Lithiumtetramethylguanidid in Lösung eine dimere, im Festkörper jedoch eine hexamere Struktur mit zwei kondensierten Li_3N_3 -Sechsringen und dreifach über das Imid-Stickstoffatom koordinierenden Guanididionen gefunden (Abbildung 13).^[99,100]

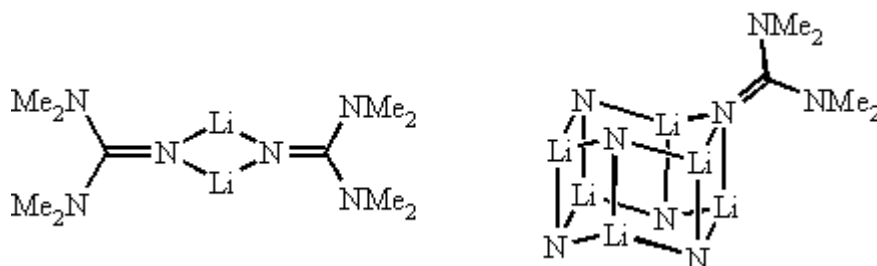


Abbildung 13. Strukturen von $[\text{Li}\{\text{N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}]$ in Lösung und im Festkörper.^[99,100]

Guanididionen können auch - wie die ebenfalls bekannten Guanidin-Dianionen^[101-105] - über zwei Stickstoffatome verbrückend oder chelatisierend koordinieren.^[106-110] Im dimeren Dilithiat $[\text{Li}_4\{\text{C}(\text{NPh})_3\}_2(\text{THF})_6]$ sind sogar alle drei Stickstoffatome des Guanidids an Lithium-Kationen gebunden.^[102]

2.1.5.3 Komplexe mit neutralen Guanidinen

Guanidine als Neutralliganden wurden erstmals 1965 durch Longhi und Drago^[111] untersucht, die aufgrund der hohen Basizität von TMG gute Donoreigenschaften vermuteten. Durch Umsetzung von TMG mit dehydratisierten Metallsalzen gelang ihnen die Darstellung der Komplexe $[\text{Zn}(\text{TMG})_4](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Co}(\text{TMG})_4](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Pd}(\text{TMG})_4]\text{Cl}_2$ und $[\text{Cu}(\text{TMG})_4](\text{ClO}_4)_2$, deren Zusammensetzungen sie elementaranalytisch bestimmen konnten. Als Haftatom identifizierten sie spektroskopisch das Imin-Stickstoffatom. Der Cobalt-Komplex wurde als nur wenig hygroskopisch, jedoch empfindlich gegen Hydrolyse beschrieben.

Weitere von ihnen erhaltene Verbindungen, denen sie elementaranalytisch die Stöchiometrien $\text{NiCl}_2 \times 2\text{TMG}$, $\text{NiCl}_2 \times 4\text{TMG}$, $\text{CrCl}_3 \times 4\text{TMG}$ sowie $\text{CrCl}_3 \times 6\text{TMG}$ zuordneten, sahen die Autoren als nicht eindeutig gesichert an. Die Nickel-Verbindungen beschrieben sie als hygroskopisch und nicht hydrolysestabil, die Verbindung $\text{CrCl}_3 \times 4\text{TMG}$ dagegen als teilweise wasserlöslich. Versuche, Mangan(II)-, Eisen(II)- oder Eisen(III)-Perchlorat-Komplexe zu isolieren, schlugen fehl. Die in allen Fällen erhaltenen unstöchiometrischen, hygroskopischen Substanzen wurden nicht näher untersucht.^[111]

1970 stellten Snaith, Wade und Wyatt die extrem hydrolyseempfindlichen Addukte von TMG an Aluminiumalkyle und Aluminiumtrichlorid dar.^[112] Diese liegen in Lösung monomer vor. Auch hier wurde als Haftatom das Imin-Stickstoffatom zugeordnet:

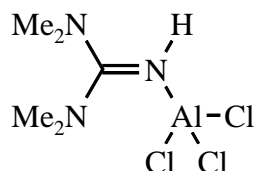


Abbildung 14. Addukt von Aluminiumtrichlorid an TMG.^[112]

Die Addukte von Guanidin selbst an verschiedene Triarylborane wurden dargestellt, jedoch nicht strukturell charakterisiert.^[113,114]

Aufgegriffen wurden diese Versuche erst wieder 1988 nach Hinweisen auf ein Arginin, dessen Guanidingruppe in hydrophoben Domänen von Cytochrom C-Enzymen als neutraler Donor an Metallkationen bindet. Ratilla und Kostic konnten bei neutralem pH-Wert die N-Koordination von einem Arginin des Proteins mit $[\text{PtCl}(\text{trpy})]^+$ als Marker nachweisen.^[11,31] In der Folge wurde auch für andere Enzyme eine Koordination von Metallkationen durch Arginin-Guanidingruppen vorgeschlagen.^[115,116]

Bis dato war man davon ausgegangen, daß eine solche Möglichkeit wegen der hohen Basizität und konsequenten Protonierung der Guanidingruppe praktisch ausgeschlossen werden

konnte. Solange der pH-Wert den pK_S -Wert der konjugierten Säure einer funktionellen Gruppe nicht mindestens um zwei Einheiten übersteigt, sollte der Beitrag dieser Gruppe zur Koordination von Metallionen prinzipiell vollständig zu vernachlässigen sein.^[117]

Ratilla und Kostic nahmen weiter an, daß aufgrund der zu vermutenden π -Akzeptorqualitäten der Guanidingruppe die Anwesenheit von π -Donorliganden im gleichen Komplex die Koordination erleichtert. Mit Guanidin und Methylguanidin als Liganden L erhielten sie Komplexe, denen sie die Zusammensetzung $[Pt(trpy)L]^{2+}$ und $[Pt_2(trpy)_2L]^{4+}$ zuordneten. Diese sind bei neutralem pH-Wert auch unter Erhitzen stabil. In Analogie zu einem von ihnen strukturell charakterisierten Komplex des Guanidin-Derivats Canavanin schlugen sie folgenden Bau vor:^[11,31]

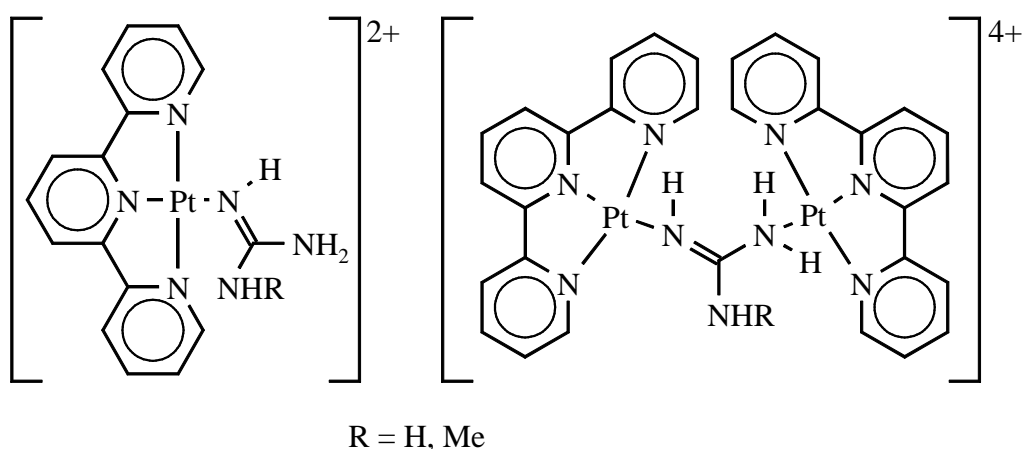


Abbildung 15. Vorgeschlagene Strukturen für $[Pt(trpy)L]^{2+}$ und $[Pt_2(trpy)_2L]^{4+}$ (L = Guanidin, Methylguanidin).^[11,31]

Demnach sollten hier Guanidine nicht nur als monodentate, sondern auch als bidentat-verbrückende Neutralliganden wirken. Dieser Koordinationsmodus bleibt jedoch fragwürdig, da unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen andere Autoren einen dimeren Komplex mit *monoanionischem* verbrückendem Guanidinliganden isolieren und strukturell charakterisieren konnten:^[3,104]

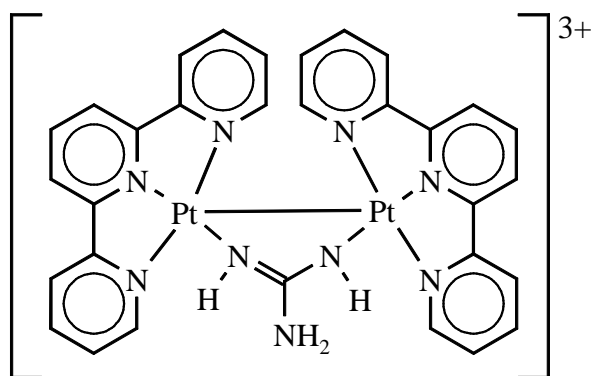


Abbildung 16. Ermittelte Struktur von $[Pt_2(trpy)_2L]^{3+}$ (L = Guanidin-Anion).^[3,104]

Unerwartet erhalten und erstmals strukturell beschrieben wurde koordinativ gebundenes TMG 1990 im Nitridokomplex $[\text{TcN}(\text{SC}_6\text{HMe}_4)_2(\text{TMG})_2]$.^[118]

Leffek und Jarczewski untersuchten Nickel(II)-, Cobalt(II)- und Zink(II)-Komplexe des Liganden Pyridin-2-azo-*p*-phenyl-1,1,3,3-tetramethylguanidin und bestimmten dabei die chelatisierende Pyridinazogruppierung als gegenüber der Tetramethylguanidin-Einheit bessere Koordinationsstelle (Abbildung 17).^[119]

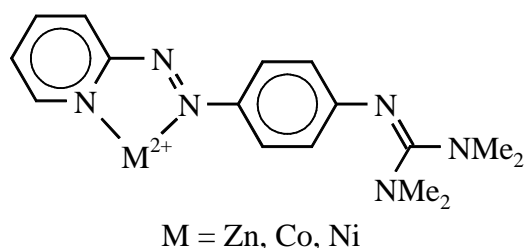
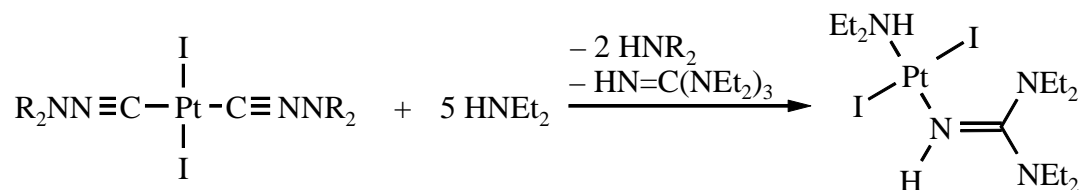


Abbildung 17. Komplexe des Pyridin-2-azo-*p*-phenyl-1,1,3,3-tetramethylguanidins.^[119]

Fehlhammer und Mitarbeiter erhielten unerwartet Komplexe tetrasubstituierter Guanidine bei der Umsetzung verschiedener Diiodobis(*N*-isocyanidalkylamin)platin(II)-Verbindungen mit sekundären Aminen:^[120]



Schema 8. Umsetzung von Diiodobis(*N*-isocyanidalkylamin)platin(II)-Verbindungen mit sekundären Aminen am Beispiel von Diethylamin.^[120]

Als sekundäre Aminkomponenten wurden dabei auch Piperidin und Morpholin eingesetzt. Die Verbindung $\text{trans-}[\text{PtI}_2(\text{HNEt}_2)\{\text{HN}=\text{C}(\text{NEt}_2)_2\}]$ konnte kristallstrukturanalytisch belegt werden, für die übrigen wurden analoge Strukturen vorgeschlagen.^[120]

Die Gruppe von Bailey konnte kürzlich im Rahmen ihrer Untersuchungen von Liganden des Typs $[\text{C}(\text{NR})_3]^{2-}$ die Strukturen der Komplexe $[\text{CoCl}_2\{\text{PhN}=\text{C}(\text{NHPH})_2\}_2]$ und $[\text{Ag}\{\text{PhN}=\text{C}(\text{NHPH})_2\}_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)$ bestimmen, die Triphenylguanidin als monodentaten Neutralliganden enthalten.^[121] Ohne strukturelle Charakterisierung beschrieben wurden von denselben Autoren auch die Verbindungen $[\text{MnBr}\{\text{PhN}=\text{C}(\text{NHR})\text{NHPH}\}(\text{CO})_4]$ und $[\text{MnBr}\{\text{PhN}=\text{C}(\text{NHR})\text{NHPH}\}_2(\text{CO})_3]$ ($\text{R}=\text{H, Ph}$).^[108]

Fairlie, Taube und Mitarbeiter erhielten durch Aminierung von koordiniertem Dimethylcyanamid die DMG-Komplexe $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5(\text{DMG})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{DMG})]_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3$ und $[\text{Pt}(\text{dien})(\text{DMG})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.^[115] Auch hier erfolgt die Bindung über das

Imin-Stickstoffatom. Die Koordinationsfähigkeit der Guanidine wird offenbar durch die Härte des Metallzentrums nicht beeinflusst. Alle Verbindungen sind extrem stabil gegenüber Wasser und Donorsolventien. Die Strukturen der Platin- und der Cobalt-Verbindung konnten bestimmt werden.

Schließlich konnte die Gruppe um Schmidbaur die Verbindungen der Zusammensetzungen $[\text{Au}\{\text{HN}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}(\text{PPh}_3)](\text{SO}_3\text{CF}_3)$ und $[\text{Au}\{\text{HN}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) isolieren und die Strukturen von $[\text{Au}\{\text{HN}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{Br}$ und $[\text{Au}\{\text{HN}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}(\text{PPh}_3)](\text{SO}_3\text{CF}_3)$ aufklären.^[122] $[\text{Au}\{\text{HN}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}]\text{Br}$ liegt danach im Festkörper ionisch als $[\text{Au}\{\text{HN}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}_2][\text{AuBr}_2]$ vor.

In der vorgestellten Zusammenfassung wurden alle in der Literatur aufgefundenen Daten über Komplexe mit neutralen Guanidinen als Donorliganden berücksichtigt. Nicht näher eingegangen wurde jedoch beispielsweise auf Cyano-,^[123] Phosphino- und Phosphorylguanidinverbindungen,^[124,125] da in diesen Fällen hetero- oder akzeptorsubstituierte Guanidine mit deutlich veränderten Donoreigenschaften vorliegen. Gleiches gilt für Fälle, wo die Guanidineinheit wesentlich durch die Einbindung in ein heterocyclisches oder auch aromatisches Gerüst beeinflusst ist, sowie für Guanidinobenzimidazole, die formal eher den Biguaniden entsprechen.^[26,126-128]

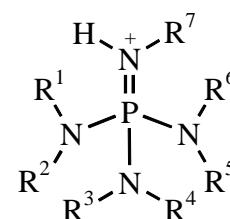
2.2 Iminophosphorsäuretriamide

2.2.1 Substituenteneinflüsse auf die Basizität

Die wesentlichen Untersuchungen über Substituenteneinflüsse auf die Basizität der Iminophosphorsäuretriamid-Funktion stammen von Schwesinger und lassen dieselben Tendenzen erkennen, die auch bei den Guanidinen gefunden wurden:[4-6,70,129,132]

Tabelle 3. pK_S -Werte der konjugierten Säuren substituierter Iminophosphorsäuretriamide in MeCN.[6,70,132]

Eintrag	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	pK_S (MeCN)
1	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	27.53
2	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Ph	20.55
3	Me	Me	Me	Me	Me	Me	<i>t</i> Bu	26.89
4	Me	Me	Me	Me	Me	Me	<i>t</i> Oct	26.49
5	Me	-(CH ₂) ₃ -		Et	Me	-(CH ₂) ₃ -		28.27
6	Me	-(CH ₂) ₃ -		Me	Et	Et	<i>t</i> Bu	27.58
7	-(CH ₂) ₄ -		-(CH ₂) ₄ -		-(CH ₂) ₄ -		Et	28.89



Auch hier führt die Substitution mit Arylgruppen (Eintrag 2), ebenso wie übermäßige sterische Hinderung durch die Substituenten (Eintrag 3 + 4), zu Basizitätseinbußen.[4,70,132]

Dagegen wird, ebenfalls wie bei den Guanidinen, die Basizität durch Einbindung der Aminogruppen in Ringsysteme erhöht (Eintrag 5 + 6).[5] Erstaunlicherweise steigt bei Ersatz der Dimethylaminogruppen (Eintrag 1) durch Pyrrolidinringe (Eintrag 7) die Basizität stärker als bei einer Verknüpfung der Substituentengruppen durch Alkylenbrücken untereinander (Eintrag 5 + 6).[132]

Elektronendonorsubstituenten an den Stickstoffatomen vergrößern auch hier die Basizität, durch Akzeptoren wird sie dagegen gesenkt.[130] Dieses Prinzip konnte mit dem Ausmaß der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit MeOH und der daraus resultierenden Verschiebungsdifferenz im ³¹P-NMR korreliert werden.[131] Tendenziell sind ebenfalls jene Strukturen als basischer einzustufen, die zu höher symmetrischen konjugierten Kationen führen.[132]

Verkade stellte verwandte cyclische Iminophosphorsäuretriamide dar, bei denen eine transannulare Wechselwirkung N→P die Basizität zusätzlich erhöht (Abbildung 18).[133,134]

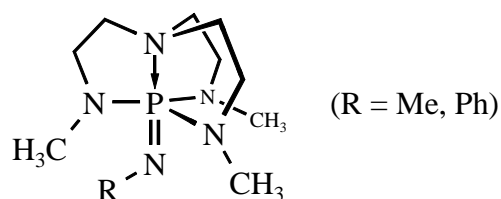


Abbildung 18. Verkade-Basen.^[133,134]

Die vergleichsweise größte Steigerung der Basizität von Iminophosphorsäuretriamiden läßt sich jedoch gemäß dem von Schwesinger entwickelten Konzept der Homologisierung erreichen. Danach wurden mit Verbindungen wie dem in der Einleitung gezeigten *t*Bu-P₄ die bislang stärksten bekannten Neutralbasen überhaupt erhalten (Abbildung 3).^[4,6,135]

2.2.2 Elektronendoneigenschaften

Die Elektronendonoreigenschaften der Iminophosphorsäuretriamid-Funktion wurden lediglich in einer Arbeit untersucht, und zwar anhand ihres Einflusses auf die Polarisierbarkeit 2. Ordnung β eines nichtlinearen optischen Chromophors. Dabei waren geringe Vorzüge von Hexamethyliminophosphoranylsubstituenten in den Elektronendoneigenschaften gegenüber der Tetramethylguanidin- und deutliche gegenüber der Dimethylaminogruppe feststellbar.^[70]

2.2.3 Stabilität

2.2.3.1 Hydrolysestabilität

Im Gegensatz zu älteren Literaturangaben,^[136,137] die Me-P₁ als extrem empfindlich gegen Hydrolyse beschrieben, ist dieses heute als sehr stabil anerkannt.^[5] In 1M wässriger Lösung bei 160 °C wird Me-P₁ mit einer Halbwertszeit von 40 Stunden zu HMPT und Methylamin hydrolysiert.^[6]

Allgemein läßt sich festhalten, daß die Hydrolysestabilität heptaalkylierter Iminophosphorsäuretriamide bei stärkerer Abschirmung des Phosphoratoms durch sterisch anspruchsvollere Substituentengruppen noch wächst^[138] - eine Tendenz, die analog auch bei Hexaalkyliminophosphorsäuretriamiden^[139,140] und sogar Trialkyliminophosphoranen gefunden wird.^[141,142] Beispielsweise ist Heptaethyliminophosphorsäuretriamid selbst bei längerem Erhitzen in siedenden wässrigen Säuren oder Laugen stabil und wird auch in 40 % NaOH bei 80-90°C über 30 Minuten kaum zersetzt.^[138]

2.2.3.2 Reduktions-/Oxidationsstabilität

Hexaalkyliminophosphorsäuretriamide können durch NaOCl oder Cl₂ in die entsprechenden *N*-Chloroverbindungen überführt werden. Diese sind jedoch thermisch wenig stabil und zersetzen sich bei RT in 15-20 Stunden. Sie können zwar als Oxidationsmittel wirken, sind darüber hinaus aber auch stark nucleophil.^[143]

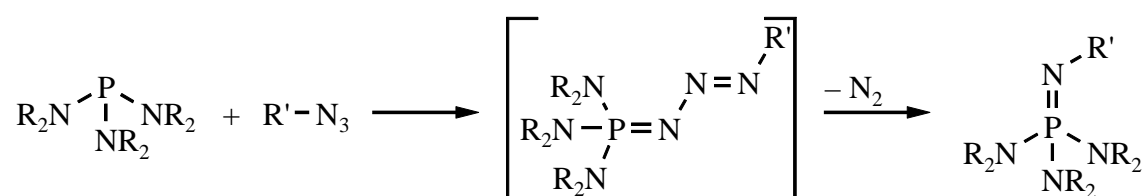
Für Heptaalkyliminophosphorsäuretriamide fand Schwesinger, daß generell die Tendenz zur oxidativen Zersetzung bei längerer Lagerung mit wachsender Zahl der sekundären Alkylgruppen im Molekül sinkt.^[132]

2.2.4 Synthesemethoden

Iminophosphorsäuretriamide sind grundsätzlich nach denselben Verfahren zugänglich, die auch zur Darstellung der übergeordneten Verbindungsklasse der Iminophosphorane R₃P=NR' angewendet werden.^[28,129,144,145]

2.2.4.1 Staudinger-Reaktion

Eine der ältesten Methoden geht auf Staudinger und Meyer zurück.^[146] Allgemein wird dabei ein Phosphan mit einem Azid umgesetzt und das Iminophosphoran unter Abspaltung von molekularem Stickstoff gebildet. Diese Reaktion ist auch mit verschiedenen Trisdialkylaminophosphanen möglich:^[131,133,137,147-151]



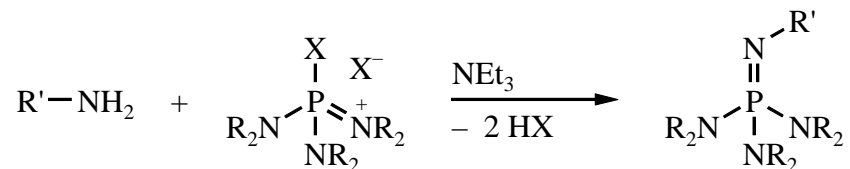
Schema 9. Darstellung von Iminophosphorsäuretriamiden durch Staudinger-Reaktion.

Die Iminophosphorsäuretriamide werden dabei unabhängig von den Substituenten an den Edukten in guten Ausbeuten erhalten. Sterische Hinderung ist für diese Reaktion normalerweise unerheblich.^[152] Durch Donorsubstituenten an den Aminogruppen können allerdings die Intermediate der Staudingerreaktion, die Phosphoranylid-Triazene, so stark stabilisiert werden, daß stärkeres Erhitzen (oder Zusatz von Lewis-Säuren) zu ihrer Umwandlung in das gewünschte Produkt nötig ist.^[28,129,144,146,151,153]

Eminenter Vorteil der Methode ist, daß weitestgehend ohne Nebenreaktionen unter relativ milden Bedingungen direkt die freien Iminophosphorsäuretriamid-Basen entstehen. Einen limitierenden Faktor bildet dagegen die Zugänglichkeit und Stabilität der Azidvorstufen, da besonders Alkylazide potentiell explosiv sind.

2.2.4.2 Kirsanov-Verfahren

Die P=N-Bindung kann auch nach der Methode von Horner und Oediger^[154] geknüpft werden, deren Prinzip auf Kirsanov zurückgeht (Schema 10).^[129]



Schema 10. Darstellung von Iminophosphorsäuretriamiden nach der Kirsanov-Methode.

Die praktische Anwendbarkeit der Kirsanov-Methode auf die Synthese von Iminophosphorsäuretriamiden hängt jedoch stark von der Reaktivität der eingesetzten Phosphoniumsalze ab. Diese wiederum sinkt mit wachsender, durch die Substituenten an den Aminogruppen bestimmter, sterischer Abschirmung des Phosphoratoms.^[5,132,140,156]

Die Literatur weist fast ausschließlich Synthesen mit Trisdimethylaminochlorophosphoniumchlorid auf, obwohl auch die Bromo- und Iodoverbindungen des Typs $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PX}]\text{X}$ existieren.^[155] Allgemein sind geeignete Trisdimethylaminochlorophosphoniumsalze aus der Reaktion von Trisdimethylaminophosphan mit Chlor^[155,156] oder CCl_4 ^[157-161] sowie durch Umsetzung von HMPT mit Phosgen,^[162,163] POCl_3 ^[163,164] und SOCl_2 ^[165] erhältlich.

Andere Trisdialkylaminochlorophosphoniumchloride können generell durch Addition von Chlor an die entsprechenden Phosphane synthetisiert werden.^[156] Auch aus PCl_5 lassen sich diese Vorstufen durch Umsetzung mit drei Äquivalenten Amin in Gegenwart von Triethylamin gewinnen.^[132,135]

Trisdialkylaminochlorophosphoniumchloride sind deutlich weniger reaktiv als die entsprechenden Chlorformamidiniumsalze. In Wasser hydrolysieren sie nur langsam oder sind sogar stabil, wobei die Empfindlichkeit gegen Hydrolyse mit wachsender Abschirmung des Phosphoratoms sinkt. Phosphoniumperchlorate sind darüber hinaus weniger hygroskopisch als die entsprechenden Chloride.^[156,162,163]

Nach dem Kirsanov-Verfahren, das ursprünglich für die Synthese *N*-substituierter Triphenyliminophosphorane aus Aminen und Triphenylphosphandihalogeniden in Gegenwart von NEt_3 erprobt worden war, konnten auch Bis-Iminophosphorane erhalten werden (Abbildung 19).^[29,154,166,167]

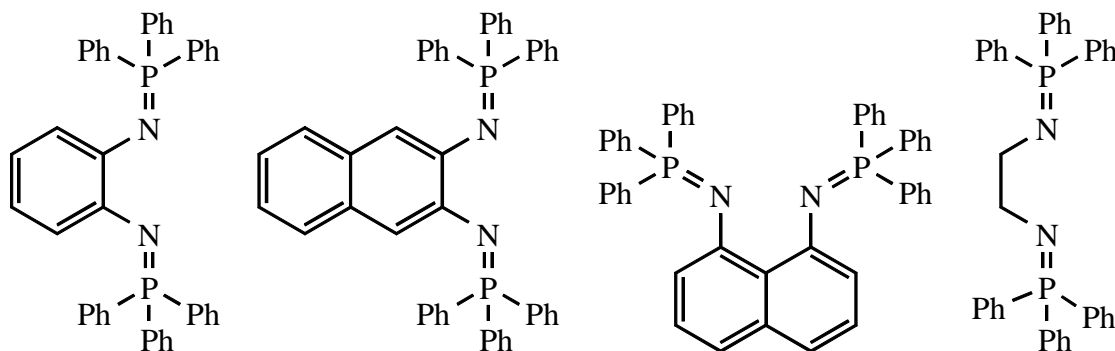
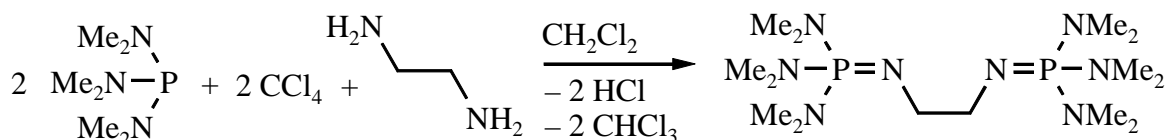


Abbildung 19. Beispiele nach dem Kirsanov-Verfahren synthetisierter Bis-Iminophosphorane.^[29,154,166,167]

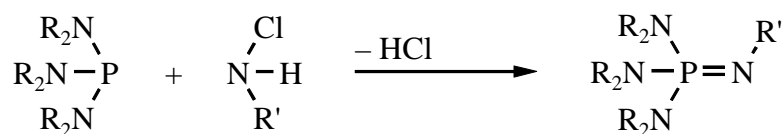
Appel und Mitarbeiter konnten, allerdings wegen der Bildung eines stabilen Nebenprodukts nur in relativ geringer Ausbeute von 56 %, auf diese Weise auch die einzige aufgefundene Bisiminophosphorsäuretriamidverbindung synthetisieren:^[161]



Schema 11. Synthese von 1,2-Bis-[tris(dimethylamino)phosphoranylidenamino)]ethan.^[161]

2.2.4.3 Spezielle Methoden

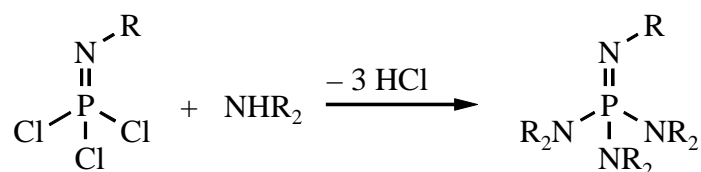
Die P=N-Bindung kann auch durch Einwirkung von substituierten Chloraminen auf die entsprechenden Trisdialkylaminophosphane erhalten werden, wobei hier jedoch die präparativ schlechte Zugänglichkeit der N-Haloamine von Nachteil ist.^[136]



Schema 12. Reaktion von Chloraminen mit Trisdialkylaminophosphanen.

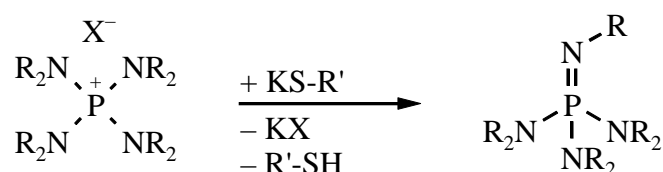
Prinzipiell sind heptaalkylierte Iminophosphorsäuretriamide auch durch Alkylierung der entsprechenden hexasubstituierten Vorstufen mit Alkylhalogeniden erhältlich. Außer für Methylhalogenide erhält man dabei jedoch immer Gemische zwischen Mono- und Dialkylierungsprodukt. Überdies tritt, besonders mit sekundären und tertiären Halogeniden, eine HX-Eliminierung als Nebenreaktion auf. Weiterhin sind Alkylbromide bereits deutlich weniger reaktiv als die Iodide.^[136,140]

Obwohl ursprünglich von Schwierigkeiten^[137] bei derartigen Umsetzungen berichtet wurde, ist auch ausgehend von Iminotrichlorophosphoranen eine Synthese möglich:^[132]



Schema 13. Reaktion von Iminotrichlorophosphoranen und sekundären Aminen.

Schließlich soll hier noch die von Schwesinger zur Synthese unsymmetrischer, sterisch stark gehinderter Iminophosphorsäuretriamide eingesetzte Dealkylierung persubstituierter Tetraaminophosphoniumsalze genannt werden:^[132,168]



Schema 14. Dealkylierung persubstituierter Tetraaminophosphoniumsalze.

2.2.5 Iminophosphorsäuretriamide in Komplexverbindungen

Obwohl allgemein von der übergeordneten Verbindungsklasse der Iminophosphorane $\text{R}_3\text{P}=\text{NR}'$ eine gut untersuchte Komplexchemie existiert, ist diese im wesentlichen doch auf Triaryl- oder Trialkyliminophosphorane ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) beschränkt. Überdies treten die Iminophosphorane dabei meist als formal negativ geladene Liganden $[\text{R}_3\text{P}=\text{N}]^-$ in Erscheinung. Von diesem Typus sind auch Beispiele für $\text{R} = \text{NMe}_2$ bekannt:^[169]

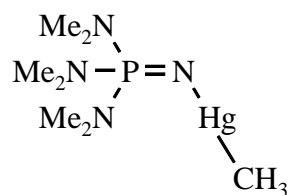


Abbildung 20. $[\text{Hg}(\text{CH}_3)\{\text{N}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3\}]$ ^[169]

Als Neutralliganden werden Iminophosphorane ebenfalls gefunden, und zwar als ein-^[28] wie auch als zweizählige Liganden. Letztere treten dabei in zwei unterschiedlich verbrückten Formen A und B^[170] auf:



Abbildung 21. Formen verbrückter, zweizähliger Iminophosphoran-Liganden.

Besonders interessant sind hier Verbindungen des über die Iminogruppen verknüpften Typs A, von denen jedoch nur wenige Beispiele in der Literatur gefunden wurden:^[29,30]

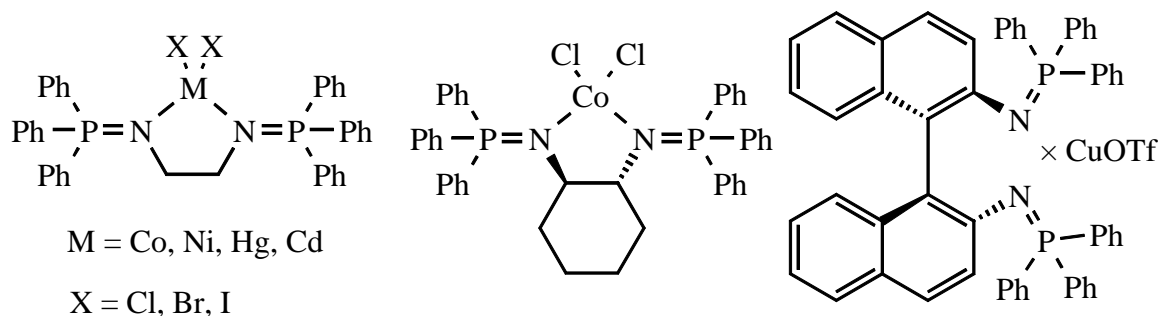


Abbildung 22. Literaturbekannte Beispiele für Komplexe von Liganden des Typs A.^[29,30]

Die Komplexe des 1,2-Bis-(triphenylphosphoranylideneamino)ethans sind dabei hochschmelzende, nicht luftempfindliche Substanzen, die erst mit verdünnten Mineralsäuren hydrolysieren. Diese Stabilität steht dabei in bemerkenswertem Gegensatz zu der extremen Hydrolyseempfindlichkeit des Liganden selbst.^[29] Die Komplexe der beiden chiralen Chelatliganden wurden erst kürzlich von Reetz als Katalysatoren für enantioselektive Cyclopropanierungen dargestellt und auch strukturell charakterisiert.^[30]

Dagegen treten aminosubstituierte Iminophosphorane als Neutralliganden in der Literatur äußerst selten auf. Gefunden wurden hier nur zwei Fälle:^[171,172]

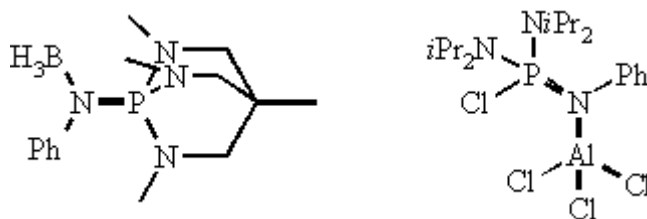


Abbildung 23. Beispiele aminosubstituierter Iminophosphorane als Neutralliganden in Komplexverbindungen.

2.3 Mangan- und Eisen-Komplexe als Oxidationskatalysatoren

Übergangsmetallkomplexe sind als aktive Zentren von Enzymen an einer Vielzahl biologischer Prozesse beteiligt, so auch an katalytischen Oxidationen und Oxygenierungen. Unter diesen Metalloenzymen werden besonders häufig Verbindungen mit Kupfer,^[173] Eisen^[37,36,174] oder Mangan^[37] als Zentralatomen gefunden.^[34,175] So wird durch Kupfer-Monooxygenasen die biologische Oxidation von Phenolen zu Chinonen durch Sauerstoff erreicht.^[173] Die Meerrettich-Peroxidase, welche im aktiven Zentrum einen Eisen-Porphyrin-Komplex enthält, katalysiert die Aktivierung von Wasserstoffperoxid zur Oxidation von Substraten über ein Eisen(IV)-Intermediat.^[36] Im Photosystem II, das im aktiven Zentrum vier Manganionen enthält, wird Wasser in vier Eielektronenprozessen zu molekularem Sauerstoff oxidiert.^[37,38,39]

Weiter wurde gefunden, daß in einer Vielzahl solcher Enzyme mehrkernige, verbrückte Metallkomplexe vorliegen und die Ligandsysteme teilweise auch ungewöhnlich hohe Oxidationsstufen der Metalle stabilisieren.^[34,37-39,173]

Im Bestreben, die Funktionsweise solcher Enzyme zu verstehen, wurde eine Vielzahl biomimetischer Modellkomplexe synthetisiert. Derartige Verbindungen sind aber auch wegen der Möglichkeit einer technischen Anwendungen als Katalysatoren für Oxidationen mit Sauerstoff oder Peroxiden von hohem Interesse. Gerade die Peroxidaktivierung spielt, beispielsweise für neuartige Bleichsysteme in Waschmitteln oder auch in der Papierindustrie, eine immens große Rolle.^[33-35]

Das in Waschmittelkompositionen übliche Oxidans Wasserstoffperoxid, welches aus Perboraten oder aus dem Natriumcarbonat-Addukt („Percarbonat“) nach Hydrolyse entsteht, oxidiert bei hohen Temperaturen organische Substrate. Zum Erhalt einer Aktivität bei niedrigeren Temperaturen wurden bislang meist Verbindungen wie Tetraacetythyldiamin („TAED“) stöchiometrisch zugesetzt, die das unter den alkalischen Bedingungen einer Waschlauge vorliegende Perhydroxyl-Anion acylieren, wodurch das bereits bei 40-60 °C oxidierend wirkenden Peressigsäure-Anion entsteht. Aus ökonomischen wie ökologischen Gründen ist es nun wünschenswert, eine effiziente Bleiche mit katalytischen Aktivatoren, beispielsweise Übergangsmetallkomplexen, bei möglichst niedrigeren Temperaturen zu erreichen. Da derartige Komplexe somit auch von extremer kommerzieller Bedeutung sind, stellen sie das Ziel einer umfangreichen Forschungs- und Patentierungsaktivität dar, die unter Berücksichtigung toxikologischer Erfordernisse auf Verbindungen mit Mangan und Eisen als Zentralatome konzentriert ist.^[33,34]

Als Liganden sind dabei - das biologische Modell Enzym als Vorbild - besonders mehrzählige Strukturen mit N-Donoratomen, auch gemischt mit O- oder S-Donoren, von Inter-

esse. Die N-Donorposition selbst kann in nahezu beliebige Funktionalitäten, beispielsweise Amine, Amide, Imine oder Heterocyclen eingebaut sein. Zusätzlich vorteilhaft scheint dabei die Fähigkeit, eine Ausbildung mehrkerniger, verbrückter Komplexe zu fördern. Eine Untersuchung einschlägiger Literatur ergab eine Konzentration der Forschung auf folgende Ligand-Leitstrukturen:[33-37,39,41,173,175]

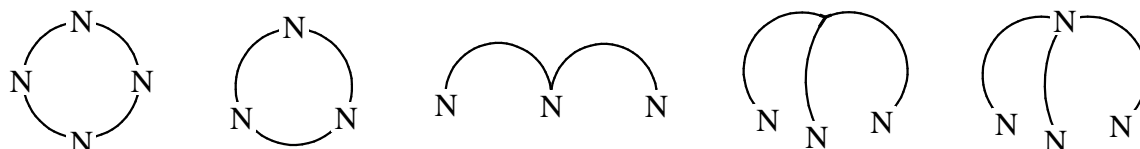


Abbildung 24. Leitstrukturen von Liganden für Oxidationskatalysatoren.

In den einfachsten Formen handelt es sich also um drei- oder vierzählig chelatisierende Liganden mit cyclischer, offenkettiger oder tripodaler Struktur. Aber auch mit zweizähligen Systemen wie bipy oder 1,10-Phenanthrolin konnten diesbezüglich interessante Ergebnisse erzielt werden.[176-179]

Die Komplexe entstehen dabei aus wässrigen Lösungen von Ligand und niedervalenten Metallsalzen durch Selbstorganisation und anschließende Oxidation mit Luftsauerstoff oder Wasserstoffperoxid.

Eine der interessantesten Verbindungen dieser Art ist ein von Wieghardt auf Basis des Liganden Me_3TACN dargestellter, zweikerniger Mangankomplex.[180]

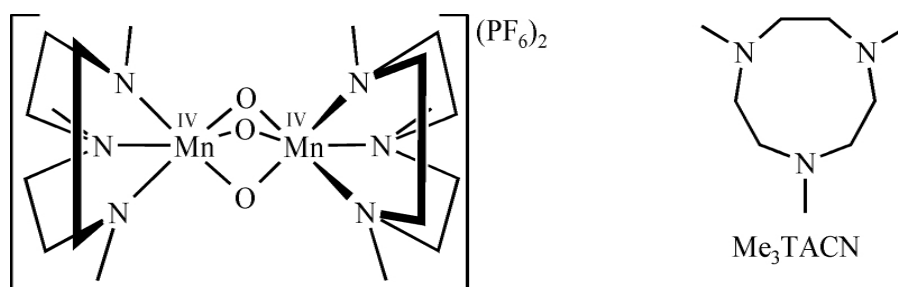


Abbildung 25. Wieghardt-Komplex und Ligand Me_3TACN . [180]

Zusammen mit ähnlichen Komplexen ursprünglich als Modellverbindung für biologische Systeme konzipiert,[41,180-183] wurden diese Arbeiten vom Unilever-Konzern aufgegriffen und die herausragenden Fähigkeiten der Verbindung zur katalytischen Aktivierung von Wasserstoffperoxid in Bleichsystemen bezüglich anwendungstechnischer Nutzbarkeit untersucht.[42,43,184-188] Daraus resultierte schließlich die kommerzielle Verwendung der Verbindung im Rahmen einer höchst effizienten Waschmittelformulierung. Daneben finden Mangankomplexe auf Basis dieses Liganden mittlerweile auch als hochwirksame Katalysatoren zur Papierbleiche,[189] in Geschirrspülmitteln[45] sowie für Epoxidationen Verwendung.[44,190]

Auf den großen Markterfolg der Waschmittelformulierung reagierte die Konkurrenz seinerzeit mit heftigen Kampagnen über mangelnde Selektivität der Bleichwirkung und daraus resultierende Gewebeschädigungen.^[191] Daß dies - bei den ursprünglich verwendeten, hohen Katalysatorkonzentrationen und unter hinreichend energischen Bedingungen - tatsächlich beobachtet wird, weist darauf hin, daß außer der Effizienz, besonders für den Einsatz in kommerziellen Waschmittelformulierungen, noch andere Aspekte eine wichtige Rolle spielen:^[33]

- Selektivität der Katalysatoren (Angriff nicht nur auf Verschmutzungen, sondern auch auf das Gewebe und seine Farbstoffe)
- Standzeit der gebildeten Katalysatoren, auch unter Bedingungen der Bleichlaugen
- Löslichkeit in Wasser
- Preis der Liganden, Zugänglichkeit

Da keine derzeit bekannte Verbindung allen aufgeführten Kriterien genügt, ist dieses Feld weiterhin Gegenstand intensiver Forschungstätigkeit.

2.4 Zink-Komplexe als Enzymmimetika

Zink-haltige Enzyme spielen bei vielen biologischen Vorgängen eine große Rolle.^[53,54,58] Beispiele dafür sind Hydrolasen oder auch die Kohlensäure-Anhydrase, welche die Hydratisierung von CO_2 katalysiert.^[52,55,57,58,60,61] Diesem Prozeß verwandt und dabei auch von potentiell Interesse für industrielle Anwendungen ist die Bildung von Alkylcarbonaten aus Alkoholen und CO_2 .^[82]

Wichtige Beiträge zum Verständnis der Funktionsweise Zink-haltiger Enzyme stammen unter anderem von Vahrenkamp und Mitarbeitern, die beispielsweise einen als Modell für die Kohlensäure-Anhydrase tauglichen Komplex synthetisieren konnten:^[61]

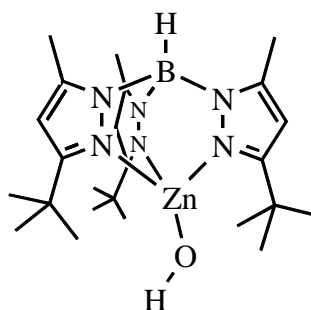


Abbildung 26. Modell-Komplex für die Kohlensäure-Anhydrase.

Zur Darstellung potentieller Modellkomplexe kommen dabei häufig tripodal-tridentate und tripodal-tetradentate Liganden mit verschiedenen N-Donoren zum Einsatz, die zu tetraedrischen oder trigonal-bipyramidalen Komplexen mit einer labilen Koordinationsstelle führen.^[52]

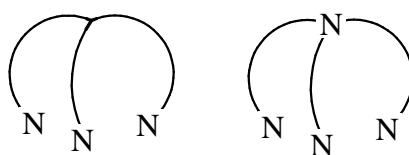


Abbildung 27. Leitstrukturen von Liganden für Zink-Komplexe als Enzymmodelle.

Die Synthese solcher Komplexe erfolgt dabei üblicherweise durch einfache stöchiometrische Umsetzung entsprechender Metallsalze mit den jeweiligen Liganden, häufig in polaren Lösungsmitteln wie Ethanol.

3 Aufgabenstellung

Die vorgestellte Literatur zeigt, daß Guanidin- und Iminophosphorsäuretriamid-Funktionen tatsächlich neben hoher Basizität auch ausgezeichnete Elektronendonorkualitäten aufweisen. Weiterhin kann danach von beiden Klassen eine ausreichende Oxidations- und Reduktionsstabilität erwartet werden. Auch die Hydrolyseresistenz der Verbindungen sollte den Anforderungen einer Verwendung in wässrigen Systemen genügen, wobei Guanidine trotz ihrer geringeren Stabilität wegen der damit wahrscheinlich gegebenen, leichteren Bioabbaubarkeit sowie der harmlosen Hydrolyseprodukte Vorteile gegenüber Iminophosphorsäuretriamiden besitzen, die sich zu toxikologisch bedenklichen Phosphorsäuretriamiden zersetzen.

Bezüglich Stabilität der Komplexe lassen die Literaturdaten keine Voraussagen zu. Unter den bekannten Guanidinkomplexen finden sich sowohl äußerst hydrolysestabile als auch sehr empfindliche Vertreter, ohne daß einheitliche Tendenzen erkennbar wären. Bei den Iminophosphorsäuretriamiden fehlt ohnehin jegliche Vergleichsmöglichkeit.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es somit, neuartige Oligoguanidine und Oligoiminophosphorsäuretriamide darzustellen und hinsichtlich ihrer Eigenschaften als mehrzählige Liganden mit superbasischen, neutralen Donorfunktionen zu untersuchen. Um Probleme durch das Auftreten von Tautomeren zu vermeiden, sollen die Donorfunktionen dabei vollständig substituiert sein. Bereits mit Methylgruppen kann dieser Zweck erfüllt und dabei eine repräsentativ hohe Basizität der Funktionen erreicht werden.

Dazu müssen zunächst möglichst einfache, allgemein anwendbare und gegenüber anderen funktionellen Gruppen im Molekül tolerante Methoden zur Synthese dieser bislang kaum bekannten Verbindungsklassen gefunden werden. Diese Methoden sollen günstigstenfalls auf einem der vorgestellten Literaturverfahren basieren und zu neuartigen N-Donorliganden auf Basis der folgenden Leitstrukturen führen:

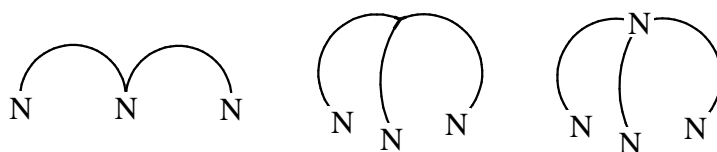


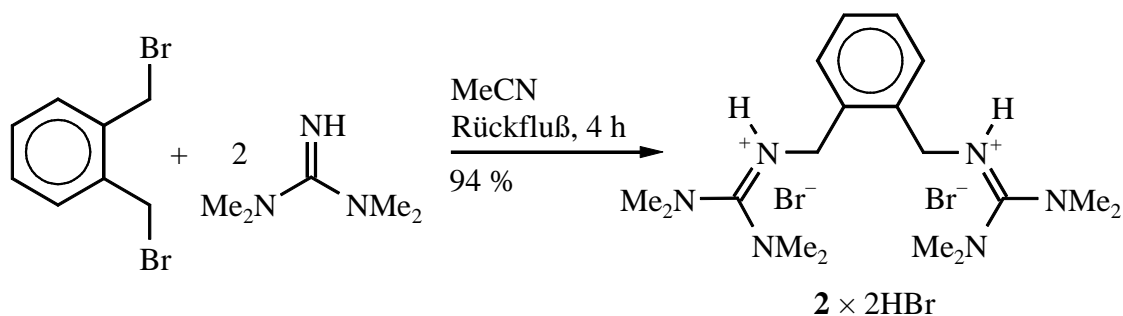
Abbildung 28. Leitstrukturen für angestrebte Ligandensysteme.

Die Liganden sollen dabei charakterisiert und hinsichtlich ihrer Löslichkeit sowie ihrer Stabilität gegen Oxidation und Hydrolyse geprüft werden.

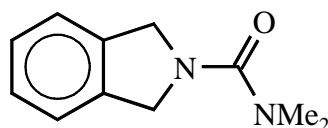
Weiterhin sollen damit neue Übergangsmetallkomplexe dargestellt und durch deren Charakterisierung auch die Komplexierungseigenschaften der Liganden untersucht werden.

Im Hinblick auf mögliche Verwendungen als Oxidationskatalysatoren oder biomimetische Modellverbindungen soll dabei ein Schwerpunkt auf Mangan- und Eisenkomplexen liegen. Entsprechend den biologischen und technisch eingesetzten Vorbildern sollen diese möglichst die Metallionen in höheren Oxidationsstufen als +2 enthalten. Des weiteren sind mehrkernige Verbindungen mit verbrückten Strukturen von besonderem Interesse. Erhaltene Komplexe sollen hinsichtlich ihres Löslichkeitsverhaltens sowie der Hydrolyse- und Oxidationsstabilität der Metall-Ligand-Bindungen untersucht und gegebenenfalls bezüglich einer Aktivität gegenüber Wasserstoffperoxid getestet werden.

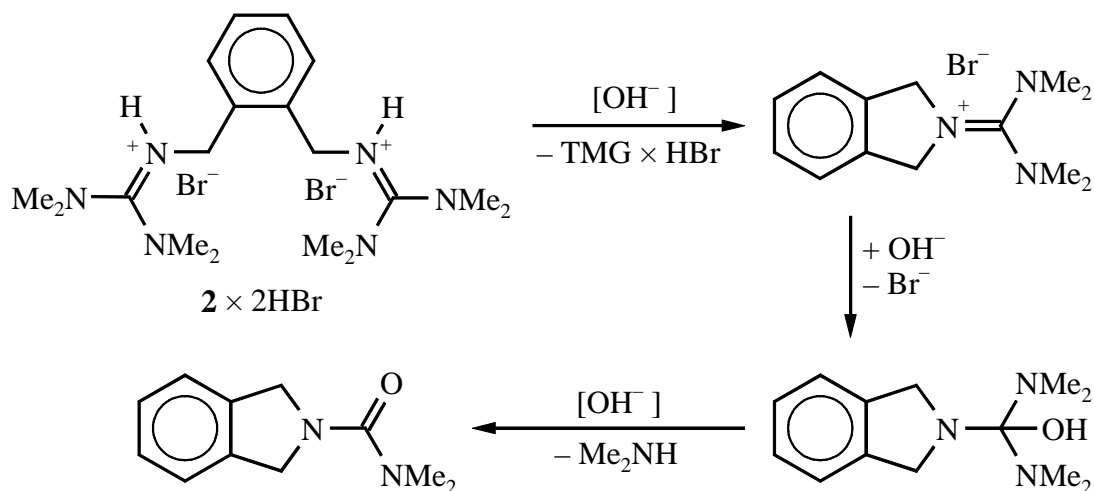
Auch an Zink sollen die neuen Liganden koordiniert und die Eignung der dargestellten Verbindungen als biomimetische Modelle für Enzyme geprüft werden.


 Schema 16. Darstellung der Verbindung $2 \times 2\text{HBr}$.

Der Versuch, die Verbindung $2 \times 2\text{HBr}$ mit 50 % KOH zu deprotonieren, führt jedoch wider Erwarten nicht zur freien Guanidinbase, sondern in 78 % Ausbeute zu einem Produkt, das als (1,3-Dihydroisindol)kohlensäuredimethylamid^[193] identifiziert wurde.


 Abbildung 29. (1,3-Dihydroisindol)kohlensäuredimethylamid.^[193]

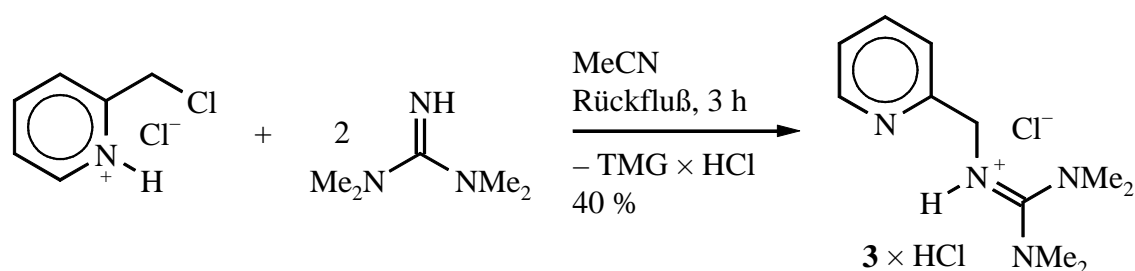
Für dessen Bildung ist folgender Reaktionsweg plausibel:



Schema 17. Wahrscheinlicher Verlauf der Bildung von (1,3-Dihydroisindol)kohlensäuredimethylamid.

Beim Versuch, $2 \times 2\text{HBr}$ alternativ mit KO^tBu zu deprotonieren, wurde lediglich unspezifische Zersetzung beobachtet.

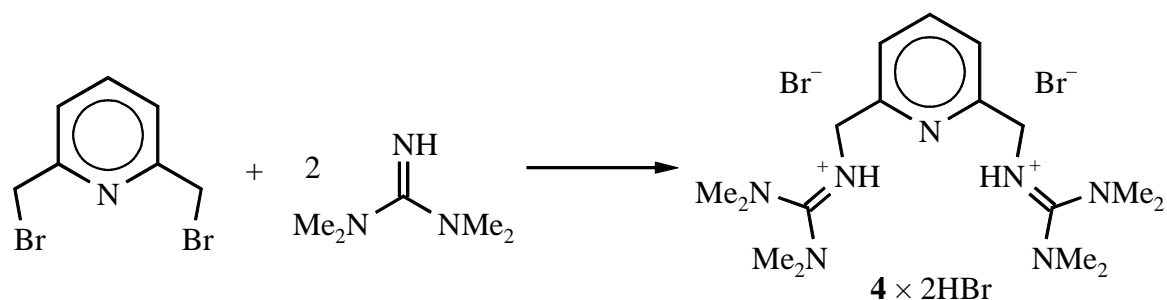
Durch Umsetzung der käuflichen Verbindung 2-(Chlormethyl)pyridinium-Hydrochlorid mit TMG wurde darüber hinaus geprüft, ob eine Alkylierung durch aktivierte Systeme auch in Anwesenheit einer heteroaromatischen Funktion grundsätzlich möglich ist (Schema 18):



Schema 18. Darstellung der Verbindung **3** × HCl.

Das dabei in schlechter Ausbeute von 40 % erhaltene Produkt wurde spektroskopisch als **3** × HCl identifiziert, konnte jedoch bislang - vermutlich wegen der Bildung eines unstöchiometrischen Hydrats - elementaranalytisch nicht eindeutig gesichert werden.

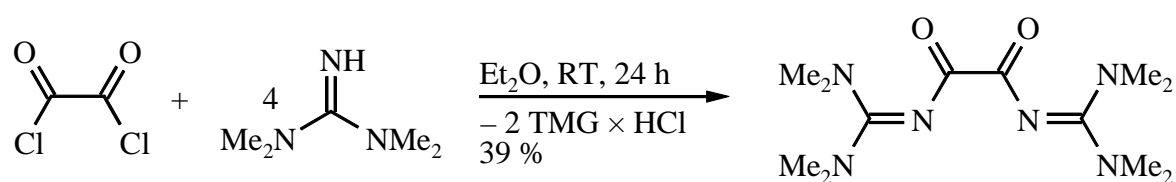
Ungeachtet dessen wurde versucht, auf diesem Wege das Dihydrobromid der Zielverbindung **4** darzustellen:



Schema 19. Versuch der Synthese von **4** × 2HBr.

Hier konnte - ausgehend sowohl von 2,6-Bis(bromomethyl)pyridin als auch von dessen Hydrobromid - unter verschiedenen Reaktionsbedingungen kein reines Produkt isoliert werden. Eine Umsetzung von 2,6-Bis(bromomethyl)pyridin mit zwei Äquivalenten Lithiumtetramethylguanidid^[192] in der Erwartung, unter Bildung von LiBr direkt die frei Base **4** zu erhalten, führte nur zu unspezifischer Zersetzung.^[127a]

Ebenfalls erwogen wurde die Möglichkeit, pentasubstituierte Guanidine durch Acylierung tetrasubstituierter Vorstufen und anschließende selektive Amidreduktion darzustellen. Daher wurde zunächst unter den Bedingungen der Synthese von 2-Acetyl-1,1,3,3-tetramethylguanidin^[74] durch Umsetzung von Oxalylchlorid mit TMG die literaturbekannte Verbindung *N,N*-Bis(dimethylaminomethylen)oxalsäurediamid^[194] dargestellt.



Schema 20. Darstellung von *N,N*-Bis(dimethylaminomethylen)oxalsäurediamid.^[194]

Dabei wurde jedoch - allerdings unter nicht optimierten Bedingungen - nur eine unbefriedigende Ausbeute von 33 % erzielt. Obwohl die Verbindung eindeutig identifiziert werden konnte, lag der Schmelzpunkt trotz mehrmaliger Reinigung durch Umfällung (wie in der Literatur beschrieben) deutlich unter dem dort angegebenen Wert.^[194]

Nach Literaturangaben wird die Verbindung aus der Reaktion von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{C}(\text{OEt})$ mit Oxalsäurediamid in 82 % Ausbeute erhalten, wobei dieses Verfahren jedoch bei analogen Umsetzungen mit aliphatischen Amiden nur Ausbeuten um 50 % ergibt.^[194]

Bei Versuchen, die in Abbildung 30 gezeigten Verbindungen durch Umsetzungen von TMG mit den entsprechenden Säurechloriden zu erhalten, konnten keine reinen Produkte isoliert werden.

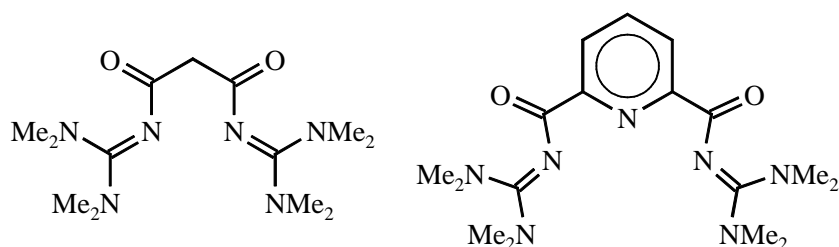


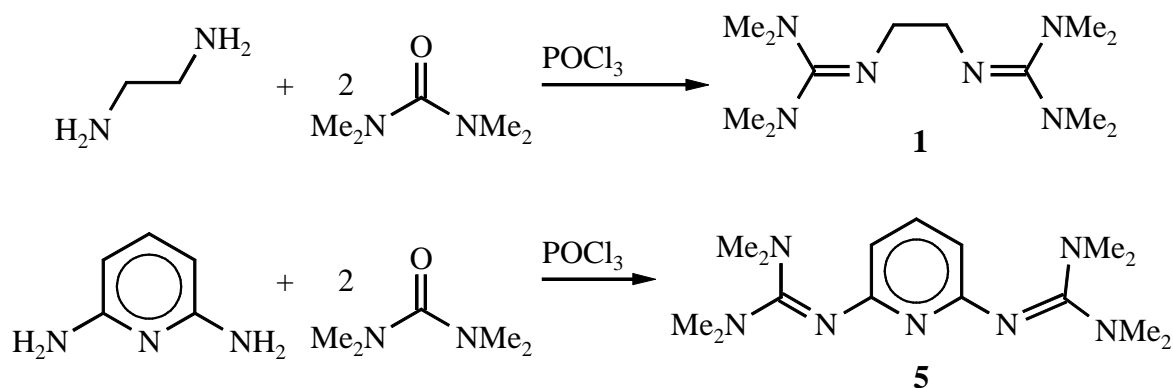
Abbildung 30. Weitere Acylguanidine, deren Darstellung aus den entsprechenden Säurechloriden und TMG keine reinen Produkte ergab.

Insgesamt ergaben die beschriebenen Experimente kein allgemein anwendbares Syntheseverfahren für pentasubstituierte Guanidine durch Alkylierung tetrasubstituierter Vorstufen. Die bei dieser Methode erwarteten Probleme (fehlende Selektivität, Bildung von Nebenprodukten) konnten unter den geprüften Bedingungen nicht überwunden werden. Da sich auch der Umweg einer Acylierung als unerwartet schwierig erwies, wurde diese Route nicht weiter verfolgt.

4.1.1.2 Versuche zur Synthese nach dem Brederick-Verfahren

Nach der Methode von Brederick^[80] wurde die Überführung repräsentativer, käuflicher Diamine in entsprechende Diguanidinverbindungen versucht. Da die Synthese von *m*- und *p*-Di-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)benzol^[67,80] nach diesem Verfahren bereits beschrieben ist, wurde die Anwendbarkeit der Methode auf einfache aromatische Diamine als gegeben angenommen.

Untersucht wurden daher die Umsetzung von Ethylendiamin als aliphatischer und 2,6-Diaminopyridin als heteroaromatischer Amin-Komponente (Schema 21):



Schema 21. Versuche zur Umsetzung von Diaminen nach dem Bredereck-Verfahren.

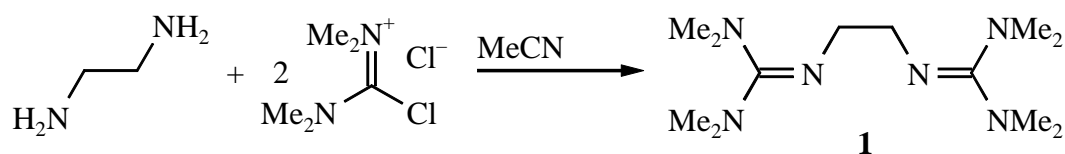
Aus keiner der unter den Bedingungen der Synthese von *p*-Di-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)benzol^[67,80] durchgeführten Umsetzungen wurde das gewünschte Produkt erhalten. Nach der beschriebenen wässrigen Aufarbeitung fielen untrennbare Gemische an, die überwiegend aus den Edukten bestanden und vermutlich neben dem gewünschten Di- auch das Monoguanidin enthielten. Die Verwendung des reaktiveren Tetramethyl-Thioharnstoffs brachte keine Verbesserung. Überdies erwiesen sich die Umsetzung selbst sowie die nachfolgende wässrige Aufarbeitung mit Hydrolyse des POCl_3 als zeitraubend und präparativ unangenehm.

Nicht geprüft wurde, ob die Methode durch Verwendung eines Aminüberschusses oder Zusatz einer Hilfsbase verbessert werden kann. Wegen der davon unabhängigen präparativen Nachteile wurde dieser Weg jedoch ebenfalls nicht weiter untersucht.

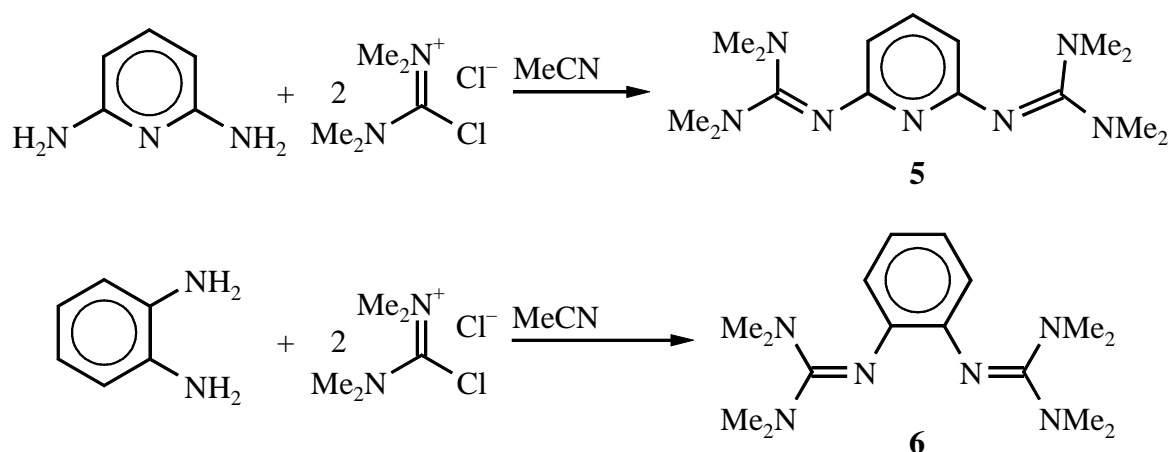
4.1.1.3 Synthese durch Kondensation von Aminen mit Vilsmeier-Salzen

a) Versuche ohne Zusatz einer Hilfsbase

Die Darstellung pentasubstituierter Guanidine durch Kondensation von Aminen mit Vilsmeier-Salzen wurde in Anlehnung an die Methode von Eilingsfeld, Seefelder und Weidinger^[86] zunächst ohne Zusatz einer Hilfsbase versucht. Dieses Verfahren führte jedoch weder mit aliphatischen noch mit aromatischen oder heterocyclischen Diaminen zu den gewünschten Produkten (Schema 22 + 23):



Schema 22. Versuch zur Synthese eines Diguanidins durch Kondensation eines aliphatischen Diamins mit einem Vilsmeier-Salz ohne Zusatz einer Hilfsbase.



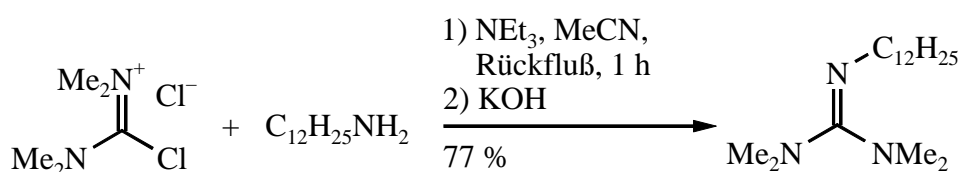
Schema 23. Versuche zur Synthese von Diguanidinen durch Kondensation aromatischer Diamine mit einem Vilsmeier-Salz ohne Zusatz einer Hilfsbase.

Auch hier wurden nach der beschriebenen wässrigen Aufarbeitung nur untrennbare Gemische erhalten, die hauptsächlich die Edukte, deren Zersetzungsprodukte sowie vermutlich neben dem gewünschten Di- auch das Monoguanidin enthielten.

Bemerkenswert ist, daß die wenigen bislang bekannten Diguanidine in keinem Fall zur Bildung von Chelatringen günstigen Strukturen aufweisen. Offenbar verhindert die Nähe einer zweiten Aminfunktion den ausreichenden Fortschritt der Kondensation, so daß immer Gemische von Diamin, Mono- und Diguanidin sowie Zersetzungsprodukten entstehen.

b) Versuche unter Zusatz einer Hilfsbase

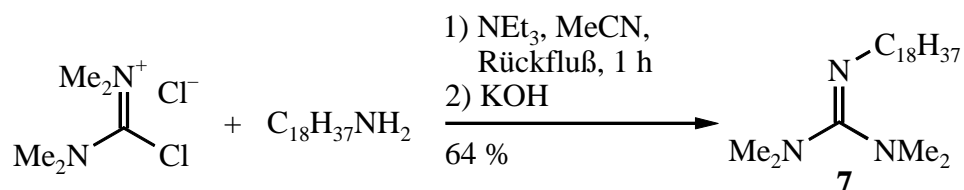
Da nach keiner der geprüften Methoden Oligoguanidine mit den für die Verwendung als Chelatliganden notwendigen strukturellen Voraussetzungen erhalten werden konnte, wurde die Variante des Einsatzes von stöchiometrischen Mengen NEt_3 als Hilfsbase nach Kantlehner^[90] erprobt. Dazu wurde zunächst die Synthese der bekannten Verbindung 2-Dodecyl-1,1,3,3-tetramethylguanidin^[90] nachvollzogen:



Schema 24. Synthese von 2-Dodecyl-1,1,3,3-tetramethylguanidin.^[90]

Die Verbindung wurde in einer Ausbeute von 77 % (Lit.:^[90] 81%) als gelbes Öl erhalten. Da in der Literatur keinerlei spektroskopische Daten angegeben sind, wurde sie vollständig charakterisiert.

Durch die analoge Darstellung der neuen Verbindung 2-Octadecyl-1,1,3,3-tetramethylguanidin **7** konnte nun gezeigt werden, daß nach dieser Methode auch Amine mit längeren Ketten umgesetzt werden können:



Schema 25. Synthese von 2-Octadecyl-1,1,3,3-tetramethylguanidin **7**.

Bei den folgenden Versuchen, die Methode auf die Synthese verschiedener Bis- und Tris-Tetramethylguanidin-verbindungen zu übertragen, wurde der Reaktionsmischung Triethylamin äquimolar zum Chlorformamidiniumchlorid zugesetzt. Das bei der Reaktion gebildete Triethylammoniumchlorid konnte anschließend durch Zugabe äquimolarer Mengen NaOH deprotoniert und nach Abdampfen von Amin und Wasser das verbleibende Oligoguanidiniumchlorid vom entstandenen NaCl durch Extraktion mit MeCN abgetrennt werden. In Abwandlung der Literaturvorschrift zur Deprotonierung der Monoguanidiniumchloride wurden die freien Basen dann nicht mit Diethylether aus 25 % NaOH-Lösung, sondern zur Steigerung der Ausbeute mit MeCN aus 50 % KOH-Lösung extrahiert. Die Guanidine fallen dabei in guten Ausbeuten von 65-94 % an (Abbildung 31 + 32):

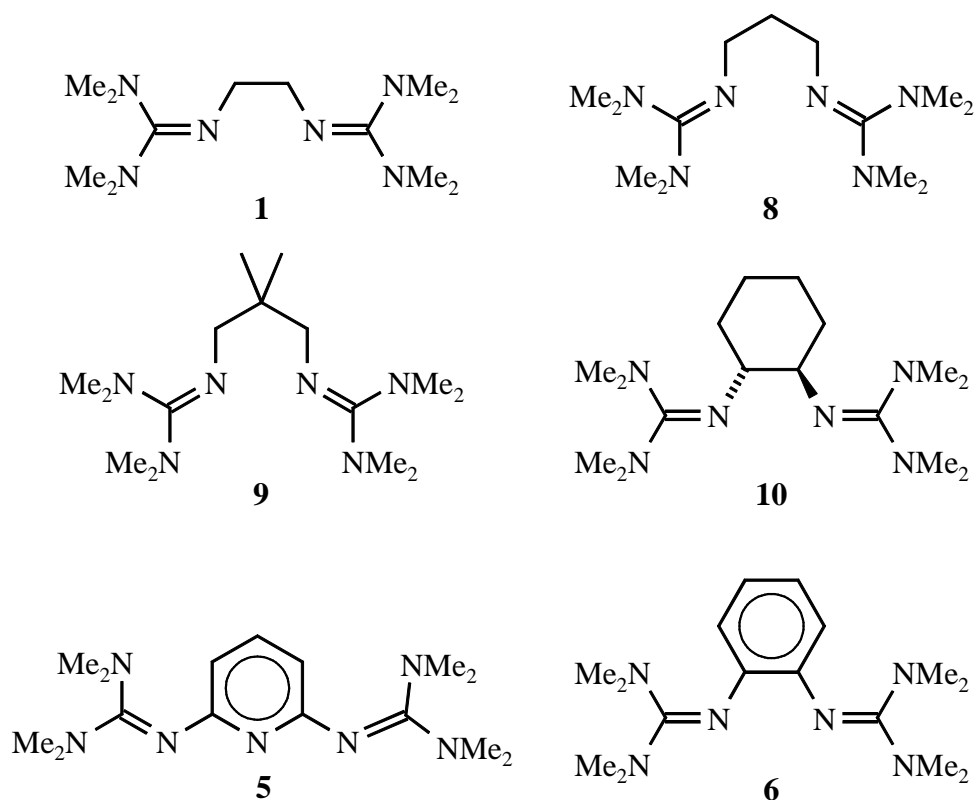


Abbildung 31. Durch Kondensation mit Vilsmeier-Salz unter Zusatz von Triethylamin als Hilfsbase dargestellte, potentiell zweizählig-chelatisierende Diguanidin-Liganden.

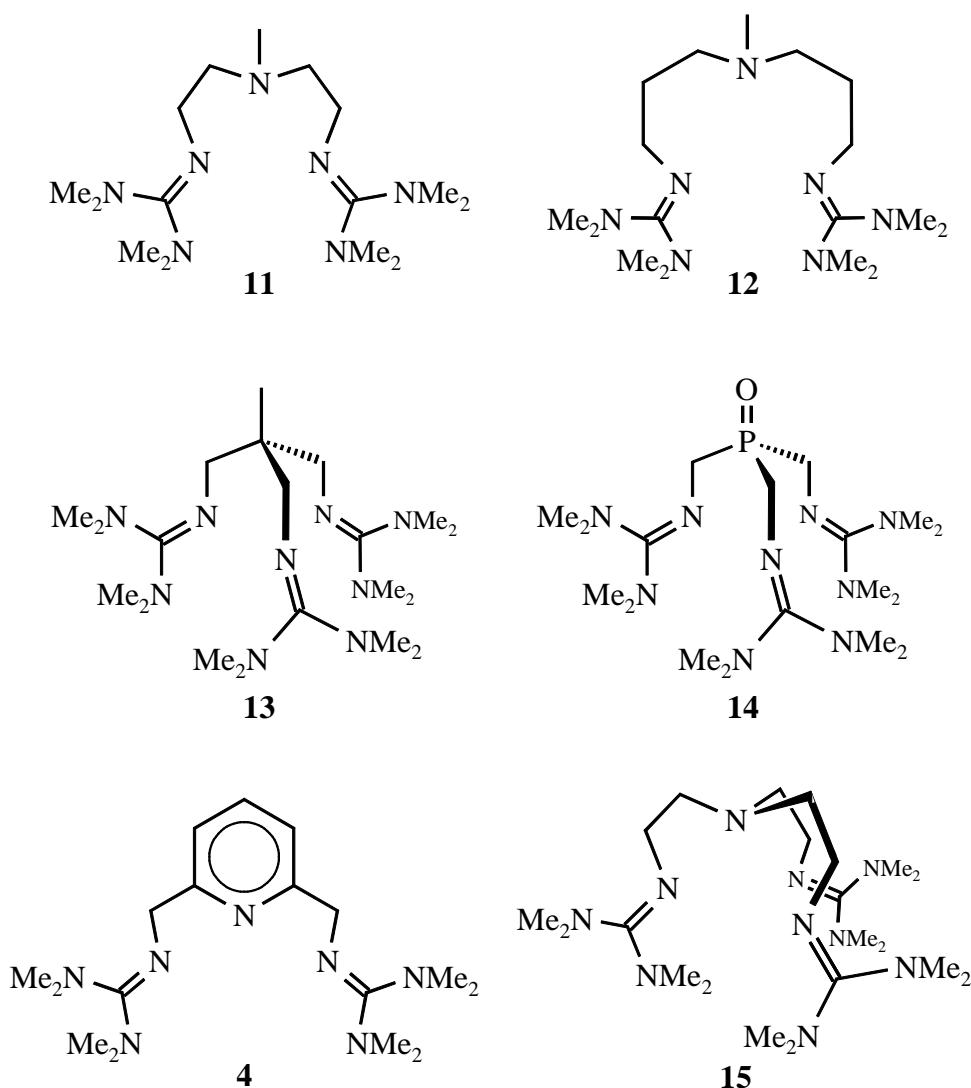


Abbildung 32. Durch Kondensation mit Vilsmeier-Salz unter Zusatz von Triethylamin dargestellte, potentiell drei- und vierzählig chelatisierende Oligoguanidin-Liganden.

Die Amine wurden dabei meist als MeCN-Lösungen zusammen mit dem Triethylamin zu einer Lösung des Formamidiniumchlorids in MeCN gegeben. Mit extrem hygroskopischen, klebrigen und daher schlecht zu portionierenden oder in MeCN unlöslichen Aminen ergab diese Methode jedoch zunächst schlechte Ausbeuten. So wurde bei den ersten Versuchen die Verbindung **13** in nur 30 % Ausbeute erhalten.

Hier konnte eine signifikante Verbesserung durch folgende Neuerung erreicht werden: Statt mit den freien Aminen wurden die Umsetzungen mit den kristallinen, weniger hygroskopischen und besser dosierbaren Ammoniumhydrochloriden durchgeführt. Diese konnten mit dem Formamidiniumsalz in einer Glovebox in das Reaktionsgefäß gegeben und anschließend in MeCN gelöst werden. Erst der Zusatz einer entsprechend angepaßten Menge Triethylamin startete dann die stark exotherme Reaktion. Da größere Mengen Triethylammoniumsalz anfallen, wurde das Solvensvolumen angepaßt. In den Fällen von **13** und **14** konnten die Ausbeuten so deutlich auf 72 bzw. 65 % gesteigert werden.

Die Hydrochloride der dargestellten Oligoguanidine konnten in vielen Fällen als Intermediate der beschriebenen Reaktionssequenz isoliert und in einigen Fällen durch Umkristallisation, gewöhnlich aus MeCN, rein erhalten werden. In den übrigen Fällen, in denen kein geeignetes Solvens zur Umkristallisation gefunden wurde, erfolgte die Darstellung der Hydrochloride durch Lösen der gereinigten freien Base in EtOH und Zugabe stöchiometrischer Mengen wässriger HCl.

Neben- oder Zersetzungreaktionen wurden bei der Deprotonierung der Oligoguanidiniumchloride in keinem Fall beobachtet. Der Deprotonierungsschritt ist bei der Synthese von Oligoguanidinen offenbar nur dann kritisch, wenn benzyllisch aktivierte Strukturen und günstige Voraussetzungen für einen Ringschluß vorliegen. Anzumerken ist jedoch, daß die Deprotonierung zur Vermeidung einer Hydrolyse rasch durchgeführt wurde.

Einzig Verbindung **1** konnte durch Sublimation im Ölpumpenvakuum gereinigt werden, die anderen Verbindungen waren nicht sublimier- oder destillierbar. Die nach Extraktion aus KOH und Entfernen des Solvens verbleibenden Guanidinbasen waren jedoch in der Regel spektroskopisch sauber und ergaben korrekte Elementaranalysen. Trotzdem zeigte sich, daß sie zum Teil noch mit anorganischen Salzen verunreinigt waren. Diese ließen sich aber durch erneutes Extrahieren mit weniger polaren Lösungsmitteln wie Ethern oder Hexan problemlos abtrennen. Um später die freien Guanidinbasen möglichst rein zu erhalten, erwies es sich auch als vorteilhaft, vor der Freisetzung der Basen das Triethylammoniumchlorid in einem separaten Arbeitsschritt abzutrennen.

Obwohl die meisten Versuche in einer Ansatzgröße von 12 mmol Oligoamin durchgeführt wurden, traten auch bei einer Maßstabsvergrößerung auf 70 mmol Oligoamin in den geprüften Fällen keinerlei Ausbeuteverringerung auf. Lediglich die Solvensmenge und die Reaktionszeit wurden leicht überproportional erhöht, um einen vollständigen Reaktionsablauf zu gewährleisten.

Um eine Übertragbarkeit dieser allgemeinen Methode auch für primäre Oligoamine mit anderen funktionellen Gruppen beziehungsweise für andere Vilsmeier-Salze^[85] zu testen, wurden folgende Verbindungen synthetisiert:

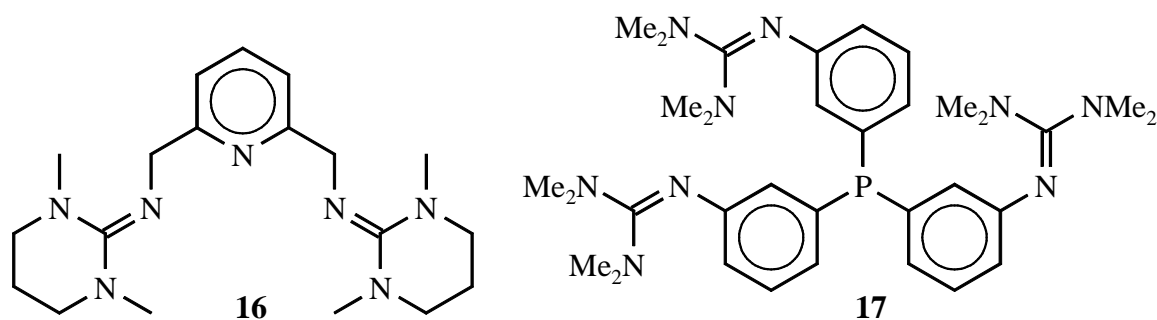


Abbildung 33. Verbindungen **16** und **17**.

Das zur Synthese von **16** notwendige Vilsmeier-Salz konnte problemlos gemäß der üblichen Verfahrensweise aus dem käuflichen Harnstoff und Phosgen erhalten werden.

Basierend auf einem Literaturverfahren liegt mit der beschriebenen Vorgehensweise demnach erstmalig eine präparativ breit anwendbare, einfache Methode zur Synthese von Di- und Triguanidinen in guten Ausbeuten vor. Ein die Anwendbarkeit limitierender Faktor ist bislang allenfalls die Zugänglichkeit der primären Oligoaminvorstufen.

Das bestehende Verfahren wurde dabei nicht nur erweitert, sondern auch präparativ verbessert. So konnten in einigen Fällen die Ausbeuten durch Verwendung der kristallinen Aminhydrochloride anstelle der freien Amine als Edukte deutlich gesteigert werden. Darüber hinaus konnten sehr einfache Reinigungsschritte für die dargestellten Substanzen entwickelt werden.

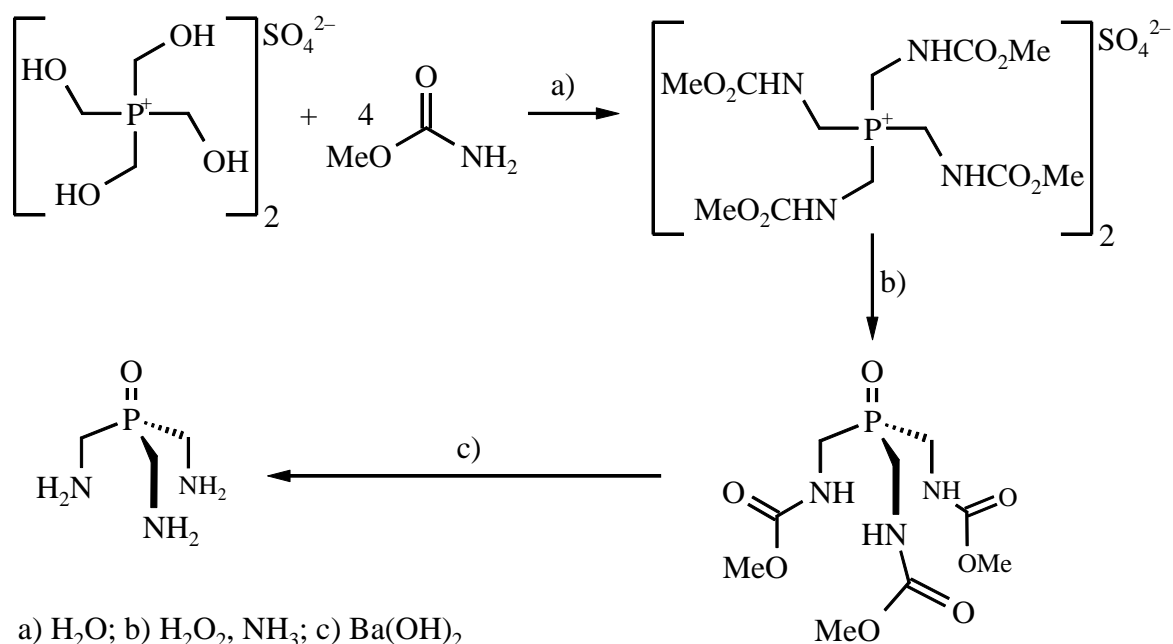
Bei dieser Synthesemethode werden verschiedene funktionelle Gruppen (Alkyl, Aryl, sek. Amin, Triarylphosphan, Phosphanoxid, N-Heterocyclus) toleriert. Auch Guanidine mit den strukturellen Voraussetzungen für eine Verwendung als Chelatliganden wurden danach, im Unterschied zu anderen geprüften Methoden, problemlos erhalten. Das Verfahren ermöglichte die Synthese aller angestrebten Zielverbindungen.

Weiterhin ist auch eine Anwendung des Verfahrens auf andere Chlorformamidiniumsalze, beispielsweise zur Darstellung von Verbindungen mit cyclischem Guanidin-Grundkörper möglich.^[85] Daß die Methode darüber hinaus zur Synthese höherer Oligoguanidine geeignet ist, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit angenommen werden.

4.1.1.4 Anmerkungen zu den Synthesen der nicht käuflichen Aminvorstufen

(*R,R*)-1,2-Diaminocyclohexan wurde durch Racematspaltung nach einer im Haus gebräuchlichen Methode gewonnen, die im Experimentalteil beschrieben ist.^[195]

Das Tris(aminomethyl)phosphanoxid wurde gemäß Literaturangaben auf folgende Weise dargestellt:^[196]

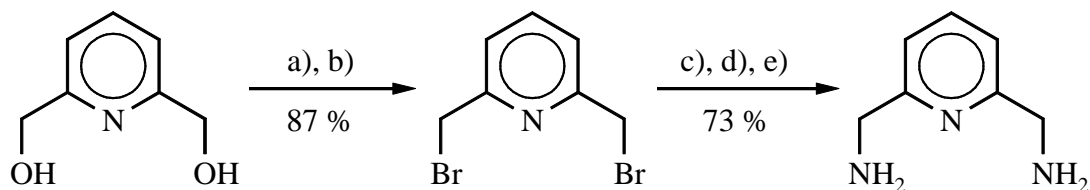


Schema 26. Darstellung von Tris(aminomethyl)phosphanoxid.

Dabei konnte im letzten Schritt die Hydrolyse nur mit Ba(OH)_2 durchgeführt werden. Eine ebenfalls beschriebene Vergrößerung des Ansatzes unter Verwendung von Ca(OH)_2 konnte nicht nachvollzogen werden.^[196] Darüber hinaus wurde jedoch auch mit Ba(OH)_2 nie die angegebene Ausbeute erhalten. Stets trat ein nicht näher untersuchtes Nebenprodukt auf, welches sich nur durch mehrmaliges Lösen und Eindampfen mit immer kleineren Mengen EtOH (worin es schlechter löslich als das gewünschte Triamin ist) abtrennen ließ. Das Triamin selbst ist extrem hygroskopisch und wurde daher in Form des Trishydrochlorids gelagert beziehungsweise in der Synthese eingesetzt.

Zur Darstellung des 2,6-Bis(aminomethyl)pyridins wurde eine neue Syntheseroute entworfen (Schema 27). Diese zeigt im Vergleich zu den literaturbekannten Methoden durch Gabriel-Synthese^[197] (Gesamtausbeute 26 % über drei Stufen) oder Oxidation zum Aldehyd und nachfolgende Reduktion des Oxims (59 % über drei Stufen)^[198,199] deutliche präparative Vorteile und verläuft - bereits nicht optimiert - in besserer Gesamtausbeute. Ausgehend vom käuflichen oder leicht aus Pyridin-2,6-dicarbonsäure darstellbaren^[200-202] 2,6-Bis-(hydroxymethyl)pyridin wurde zunächst die Dibromoverbindung synthetisiert.^[203] In Anlehnung an ein Literaturverfahren zur Darstellung von 6,6'-Bis(aminomethyl)-2,2'-bipy-

ridin^[204] wurde daraus anschließend durch Umsetzung mit Urotropin und Hydrolyse in 64 % Gesamtausbeute das Amin erhalten.

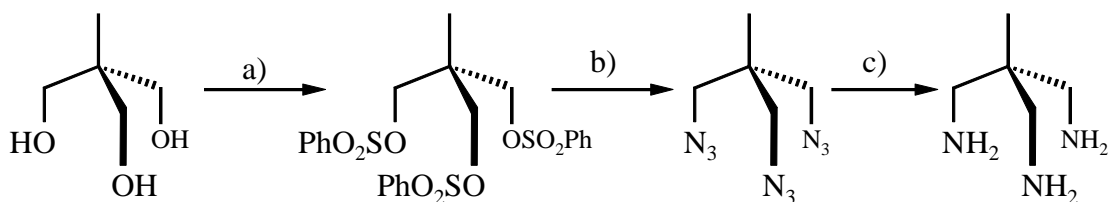


a) HBr, AcOAc; b) NaOH; c) Urotropin, CH_2Cl_2 , Rückfluß, 12 h; d) conc. HCl, EtOH, 70 °C, 12 h; e) 50 % KOH

Schema 27. Darstellung von 2,6-Bis(aminomethyl)pyridin.

Einziges Problem dieser Route war, daß eine Ansatzvergrößerung in der Darstellung des 2,6-Bis(bromomethyl)pyridins^[203] zu schwankenden Ausbeuten führte und somit mehrere Ansätze notwendig waren. Dieses Problem könnte möglicherweise durch Verwendung des 2,6-Bis(chloromethyl)pyridins umgangen werden.

Für die Synthese von 1,1,1-Tris(aminomethyl)ethan wurde, trotz der bekannten Gefahren beim Umgang mit aliphatischen Aziden, die Methode der Reduktion des literaturbekannten Trisazids gewählt, die sich durch einfache Durchführbarkeit auszeichnet (Schema 28).^[205] Eine von Stetter beschriebene, alternative Darstellung durch Gabriel-Synthese erwies sich dagegen als sehr unpraktisch.^[206]



a) PhSO_2Cl , Pyridin; b) NaN_3 , Diethylenglykol; c) LiAlH_4 , THF

Schema 28. Darstellung von 1,1,1-Tris(aminomethyl)ethan.

4.1.2 Eigenschaften

4.1.2.1 Eigenschaften von Oligoguanidinen

Die erhaltenen Oligoguanidine fallen als farblose bis gelbe Feststoffe oder Öle an. Die freien Basen verfärben sich bei längerer Lagerung in unverschlossenen Gefäßen an der Luft dunkel, was auf mindestens oberflächliche Oxidation hindeutet und in den NMR-Spektren zum Auftreten von Signalen unspezifischer Zersetzungsprodukte führt. Die Oligoguanidine sind in der Regel hygroskopisch, können jedoch kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden. Verbindungen, die Aromaten enthalten sind dabei tendenziell weniger hygroskopisch und oxidationsempfindlich als solche mit rein aliphatischen Gerüsten. Alle Oligoguanidine sind löslich in gängigen organischen Solventien wie MeCN, Aceton, Alkoholen, CHCl_3 und THF, in einigen Fällen sogar in Hexan. Ihre wässrigen Lösungen zeigen erwartungsgemäß eine deutlich alkalische Reaktion.

Die meisten der dargestellten Oligoguanidine zeigen im EI-Massenspektrum das Signal des Molekülions. Charakteristisch für die Tetramethylguanidin-Gruppe sind die Fragmente mit $m/z = 100$ [$\text{Me}_2\text{NCNMe}_2^+$], 85 [$\text{Me}_2\text{NCNMe}^+$] und 44 [Me_2N^+].

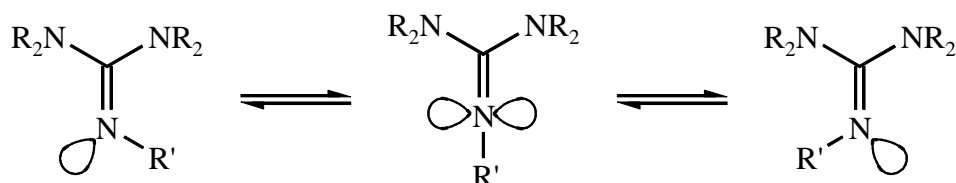
Im UV/Vis-Spektrum in MeCN wird in der Regel bei den Oligoguanidinen eine Bande zwischen 210 und 220 nm gefunden mit molaren Extinktionswerten ϵ von circa 1×10^4 je Guanidin-Funktion im Molekül. Diese ist dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der C=N-Bindung zuzuordnen.^[207]

Im IR-Spektrum zeigen die freien Guanidinbasen, wie das TMG selbst und einfache pentasubstituierte Guanidine auch,^[21,22,89,111,192] nur eine charakteristische Bande $\nu(\text{C}=\text{N})$ zwischen 1630 und 1595 cm^{-1} . Die Banden von Verbindungen, in denen die Guanidin-Funktion mit aromatischen Gruppen konjugiert ist, erscheinen dabei im unteren Teil dieses Wellenzahlenbereichs, so daß tendenziell von einer leichten Schwächung der C-N-Doppelbindung durch die Konjugation ausgegangen werden kann.

Das Signal des Guanidin-Kohlenstoffatoms (CN_3) wird im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 162-159 ppm gefunden. Die Methylgruppen der Guanidin-Funktion erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum bei 2.8-2.4 ppm und im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 40-37 ppm. Diese Werte stimmen mit denen anderer pentasubstituierter Guanidine in der Literatur überein.^[22,64,67,83,208]

Die Methylgruppen jener Verbindungen, deren Guanidin-Funktion in Konjugation zu einem Aromaten steht, treten dabei in CD_3CN und CDCl_3 als einzelnes Signal, die der übrigen Guanidine hingegen als zwei getrennte Signale auf. Dies steht im Einklang mit Literaturangaben, nach denen in pentasubstituierten Guanidinen bei Raumtemperatur a) eine

Rotation um die C-N-Einfachbindungen stattfindet und b) substituentenabhängig zusätzlich eine *syn-anti*-Isomerisierung erfolgen kann. Diese Isomerisierung wird durch Arylsubstituenten erleichtert und verläuft bei neutralen Guanidingruppen im übrigen nicht durch eine Rotation um die C-N-Doppelbindung, sondern nach einem Inversionsmechanismus:[3,74,209-212]

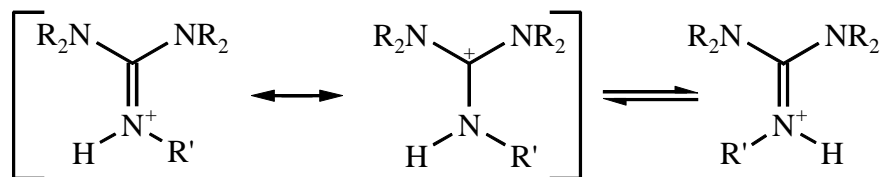


Schema 29. Mechanismus der *syn-anti*-Isomerisierung bei neutralen Guanidin-Funktionen.

So wird für PMG eine Isomerisierungsbarriere von $\Delta G^\ddagger = 18.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (entsprechend einer Koaleszenztemperatur $T_c = 73 \text{ }^\circ\text{C}$ bei 60 MHz Meßfrequenz), für 2-Phenyl-1,1,3,3-tetramethylguanidin dagegen ein Wert von $\Delta G^\ddagger = 12.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($T_c = -35 \text{ }^\circ\text{C}$ / 60 MHz) gefunden.[3,74] Auffällige Ausnahme ist jedoch, daß bei der Verbindung **13** in CDCl_3 (nicht aber in CD_3CN) im ^1H -NMR-Spektrum für die Guanidin-Methylprotonen nur ein Signal, im ^{13}C -NMR-Spektrum für die zugehörigen Kohlenstoffatome dagegen zwei Signale gefunden werden. Diese Tatsache könnte ein Indiz dafür sein, daß die Verbindung **13** sterisch sehr stark belastet ist, da die Isomerisierungsbarriere bei neutralen Alkyltetramethylguanidinen mit zunehmendem sterischen Anspruch des Alkylsubstituenten sinkt.[3,74]

In Übereinstimmung mit Literaturangaben, nach denen die *syn-anti*-Isomerisierung auch bei cyclischen Guanidinen deutlich erleichtert ist, wird für **16** nur ein Signal für die Methylgruppen gefunden.[211]

Daß die extrem basischen Guanidine in wässrigen Lösungen praktisch quantitativ protoniert vorliegen, wird auch dadurch belegt, daß bei allen dargestellten Oligoguanidinen in D_2O nur ein Signal für die demnach äquivalenten Guanidin-Methylgruppen gefunden wird. Grund hierfür ist, daß in protonierten Guanidin-Funktionen die Isomerisierung erleichtert nach einem Rotationsmechanismus erfolgen kann:[212]



Schema 30. *syn-anti*-Isomerisierung in protonierten Guanidin-Funktionen durch Rotation.

4.1.2.2 Eigenschaften der Salze von Oligoguanidinen

Die erhaltenen Salze fallen als farblose Feststoffe an, die im Einklang mit der für Pentaalkylguanidiniumchloride literaturbekannten Tendenz zur Hydratisierung extrem hygroskopisch sind.^[90] Auch die erhaltenen Elementaranalysen sowie die IR-Spektren weisen die Substanzen als Hydrate aus. Die Hydrochloride sind in Wasser und meist auch in MeCN löslich. Wie für Salze starker Säuren mit starken Basen erwartet, reagieren ihre wässrigen Lösungen neutral.

In den Massenspektren zeigen sich dieselben Fragmentierungsmuster wie bei den analogen freien Oligoguanidinbasen. Häufig werden Signale für das protonierte Guanidin als Molekül gefunden.

Die UV/Vis-Spektren in Wasser zeigen keine charakteristischen Unterschiede zu denen der freien Guanidinbasen in MeCN. Lediglich eine etwas stärkere molare Extinktion tritt auf (circa 1.5×10^4 je Guanidin-Funktion im Molekül).

Die Guanidiniumsalze zeigen im IR-Spektrum in KBr in einem Bereich zwischen 1630 und 1570 cm^{-1} zwei intensive Banden, wobei meist eine davon oberhalb - bei fast denselben Wellenzahlen wie die C=N-Schwingungsbande des freien Guanidins - und eine unterhalb von 1600 cm^{-1} liegt. Dabei ist davon auszugehen, daß es sich bei der zweiten Bande nicht um eine N-H-Deformationsschwingung handelt. Vielmehr ist zu berücksichtigen, daß innerhalb der Guanidiniumfunktion - wie erwähnt - eine hohe Beweglichkeit um alle C-N-Bindungen gegeben ist. Zur Vermeidung sterischer Wechselwirkungen zwischen Substituenten wird daher keine planare, sondern eine propellerartig verdrehte Konformation eingenommen.^[65] Wahrscheinlicher ist somit eine symmetriebegründete Aufspaltung der C=N-Schwingungsbande, wie sie auch für ähnliche Verbindungen des Typs ZXY_2 (X = Zentralatom) häufig gefunden wird.^[112,120,192,213] Bereits im TMG findet man so nach Ersatz des Protons durch eine Trimethylsilyl-Gruppe zwei Banden zwischen 1700 und 1500 cm^{-1} . Die Hydrohalogenide dieser Verbindung sowie das 2,2-Bis-(trimethylsilyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin zeigen darüber hinaus noch weitere Banden in diesem Bereich.^[192] Sogar im Hexamethylguanidiniumkation findet man eine derartige Aufspaltung.^[72,93] Auszugehen ist weiterhin von einer leichten Schwächung der C=N-Doppelbindung durch die Protonierung.

Die ^{13}C -NMR-Werte des Guanidin-Kohlenstoffatoms (CN_3) und der Guanidin-Methylgruppen sowie deren ^1H -NMR-Signale liegen für die protonierten Substanzen im gleichen Bereich wie bei den freien Basen. Die Methylgruppen ergeben in D_2O erwartungsgemäß nur ein Signal. In CD_3CN werden entweder ein breites Signal oder zwei breite, kaum getrennte Signale erhalten, was die beschriebene, durch Protonierung erleichterte *syn-anti*-Isomerisierung bestätigt.

4.1.2.3 Struktur von $1 \times 2\text{HCl}$ im Festkörper

Da unseres Wissens bislang keine Strukturanalysen von Pentaalkylguanidiniumsalzen existieren, wurde die Verbindung $1 \times 2\text{HCl}$ röntgenkristallographisch untersucht. Geeignete Einkristalle konnten aus einer heißgesättigten Lösung von $1 \times 2\text{HCl}$ in MeCN erhalten werden. Übereinstimmend mit den elementaranalytischen Daten wurden pro Formeleinheit 4 Wassermoleküle gefunden. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 1$ mit den Zellkonstanten $a = 782.8(1)$ pm, $b = 864.4(1)$ pm, $c = 867.2(1)$ pm, $\alpha = 69.560(3)^\circ$, $\beta = 77.89(4)^\circ$, $\gamma = 84.120(4)^\circ$ und $V = 537.3(1) \times 10^{-30}$ m³ ($R = 0.0382$).

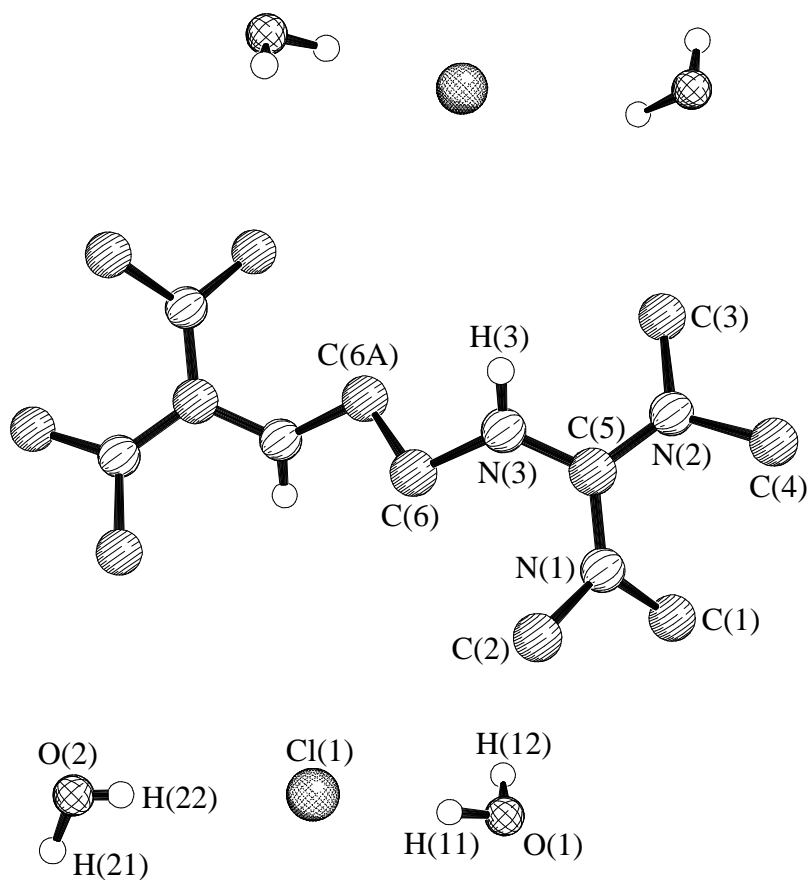


Abbildung 34. Struktur von $1 \times 2\text{HCl}$ im Festkörper.

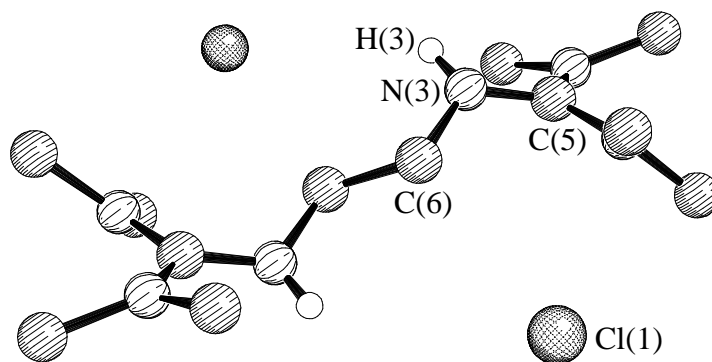
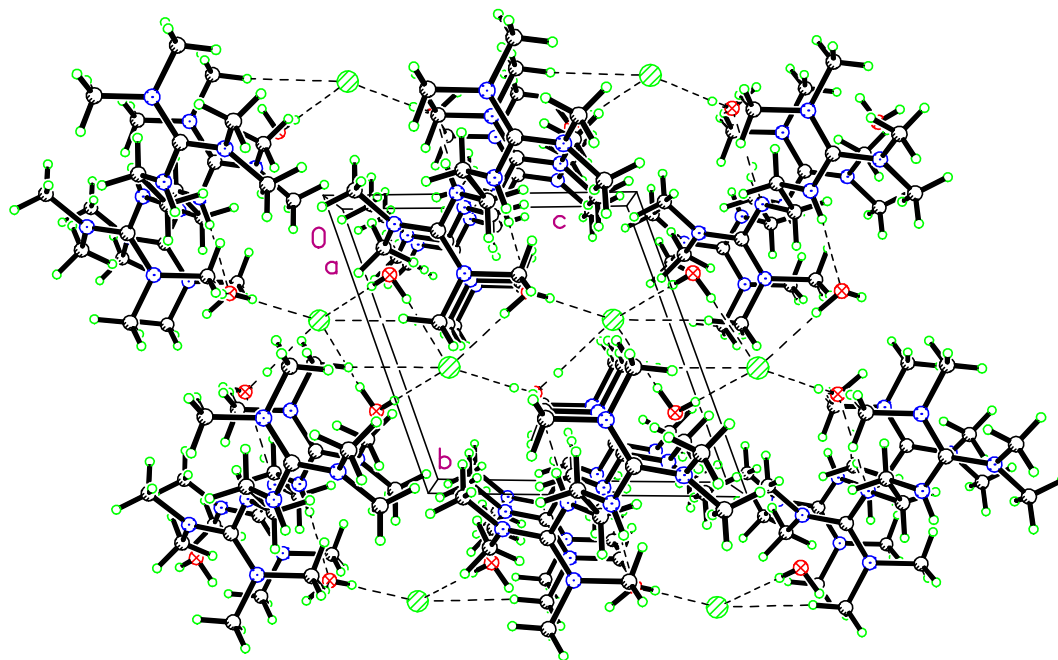


Abbildung 35. Blick auf das Inversionszentrum von $1 \times 2\text{HCl}$. Die Wassermoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Abbildung 36. Packungsbild von **1** × 2HCl.Tabelle 4. Ausgewählte Atomabstände (pm), Bindungs- und Torsionswinkel sowie Summen von Umgebungswinkeln (°) und Wasserstoffbrücken (pm) in **1** × 2HCl.

C(5)-N(1)	134.2(2)	N(1)-C(2)	145.8(2)
C(5)-N(2)	133.8(2)	N(3)-C(6)	146.5(2)
C(5)-N(3)	133.6(2)	N(3)-H(3)	83(2)
O(1)-H(12)···Cl(1)	312.82(16)	Σ(∠) N(1)	359.9
O(2)-H(22)···Cl(1)	325.86(17)	Σ(∠) N(2)	359.9
N(3)-H(3)···O(1)	284.7(2)	Σ(∠) N(3)	358.1
		Σ(∠) C(5)	360.0
N(1)-C(5)-N(2)	120.39(13)	N(1)-C(5)-N(3)-C(6)	36.3(2)
N(1)-C(5)-N(3)	120.12(14)	N(3)-C(5)-N(1)-C(2)	29.7(2)
N(2)-C(5)-N(3)	119.46(13)	N(3)-C(5)-N(2)-C(3)	28.2(2)

In der Verbindung liegt die geometrische Mitte der Ethylenbrücke auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Das C_i -symmetrische Kation (Abbildung 35) liegt in einer gestaffelten Konformation vor. Zwischen dem Proton H(3) am Imin-Stickstoffatom N(3) und dem Sauerstoffatom von einem der Wassermoleküle O(1) wird eine Wasserstoffbrückenbindung gebildet {N(3)-H(1)···O(1) = 284.7(2) pm}, ebenso zwischen beiden Wasser-

molekülen und dem Chlorid-Anion (Erwartete Werte für derartige Wasserstoffbrücken: N-H...O = 290 pm, O-H...Cl = 310 pm^[214]). Zwischen dem Kation und den Chlorid-Anionen treten keine Wechselwirkungen auf. Die übrigen im Packungsbild (Abbildung 36) sichtbaren Wechselwirkungen sind auf Packungseffekte zurückzuführen.

Das zentrale Kohlenstoffatom C(5) in der Guanidin-Funktion ist bei einer Summe der umgebenden Winkel von 360.0° ideal planar koordiniert. Dabei sind alle drei NCN-Winkel praktisch gleich groß. Des weiteren sind alle drei zentralen C-N-Bindungen nahezu gleich lang (Mittelwert 133.9 pm), im Einklang mit der erwarteten, vollständigen Delokalisierung der positiven Ladung über die gesamte, ebene CN₃-Einheit.

Mit Summen der umgebenden Winkel von 359.9° sind die Stickstoffatome N(1) und N(2) der Dimethylaminogruppen ebenfalls planar koordiniert. Das Imin-Stickstoffatom N(3) kann als sp²-hybridisiert betrachtet werden ($\Sigma(\angle) \text{N}(3) = 358.1^\circ$).

Bemerkenswert ist, daß - wie bereits bei der Diskussion der spektroskopischen Eigenschaften kurz angesprochen - alle Substituentenebenen gegen die zentrale CN₃-Einheit verdrillt sind. Nimmt man alle Stickstoffatome der Guanidineinheit als ideal trigonal-planar umgeben an, so kann aufgrund des ebenfalls planar koordinierten, zentralen Kohlenstoffatoms C(5) das Ausmaß der Verdrillung in guter Näherung durch die Torsionswinkel N-C-N-C beschrieben werden. Für die beiden Dimethylaminogruppen beträgt dieser Torsionswinkel im Mittel 29°, für die HNR-Ebene um das Imin-Stickstoffatom sogar 36°. Die starke Verdrillung und Deplanarisierung ist gleichzeitig ein Hinweis auf die beachtlichen sterischen Wechselwirkungen durch die Dialkylaminogruppen innerhalb der Funktion.

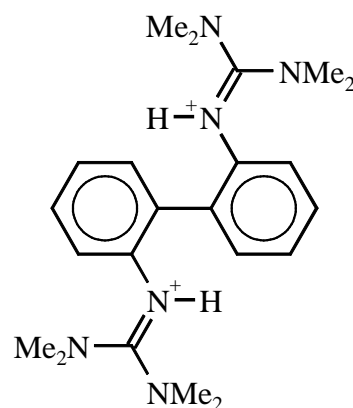
Von der Tatsache, daß in Guanidiniumgruppen demnach also eine hohe Beweglichkeit um alle C-N-Bindungen gegeben ist, wird die Delokalisierungsmöglichkeit der positiven Ladung offenbar kaum beeinflusst. Dies steht prinzipiell im Einklang mit Erkenntnissen aus NMR-Untersuchungen und INDO-Berechnungen,^[65,74,209] die einen propellerartig verdrillten Grundzustand für substituierte Guanidiniumkationen nahelegen. Tatsächlich wurden für das Hexamethylguanidinium-Kation in verschiedenen Strukturen Verdrillungswinkel zwischen 31 und 37° gefunden.^[95-97]

Vergleicht man die Strukturdaten von **1** × 2HCl mit denen anderer Guanidiniumkationen, so fällt auf, daß die Struktur der Kationen weitgehend unabhängig von der Anwesenheit von Alkyl- und Arylsubstituenten ist. So liegen die drei zentralen C-N-Abstände hier in derselben Größenordnung wie beim unsubstituierten Guanidiniumion [C(NH₂)₃]⁺ (132-134 pm)^[88] und beim Hexamethylguanidiniumkation (Durchschnitt 133.6(5) pm).^[88]

Daß auch eine Konjugation mit Phenylsubstituenten die Bindungslängen innerhalb der Guanidiniumgruppe kaum beeinflußt, zeigt der Vergleich mit dem 2,2'-Bis[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidinium)]biphenyl-Kation, in dem sehr ähnliche C-N-Abstände gefunden werden.^[88] Die Bindung des Aromaten an den Guanidiniumsubstituenten besitzt darin mit 146.6(14) pm keinerlei Doppelbindungscharakter.

Tabelle 5. Vergleich der Bindungslängen (pm) in der Guanidineinheit zwischen **1** × 2HCl und dem 2,2'-Bis[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidinium)]biphenyl-Kation.^[88]

	1 × 2HCl	2,2'-Bis[2 <i>N</i> -(1,1,3,3-tetramethylguanidinium)]biphenyl-Kation
C-N	134.2(2)	131.1(13)
	133.8(2)	133.5(13)
C=N	133.6(2)	133.9(14)



Daß jedoch durchaus eine signifikante Beeinflussung der Struktur von Guanidinium-Kationen durch Substituenten möglich ist, wurde anhand des 1,1,3,3-Tetramethyl-2-phenyl-2-(2',6'-diphenyl-4'-pyrilio)guanidinium-Kations bewiesen:^[215]

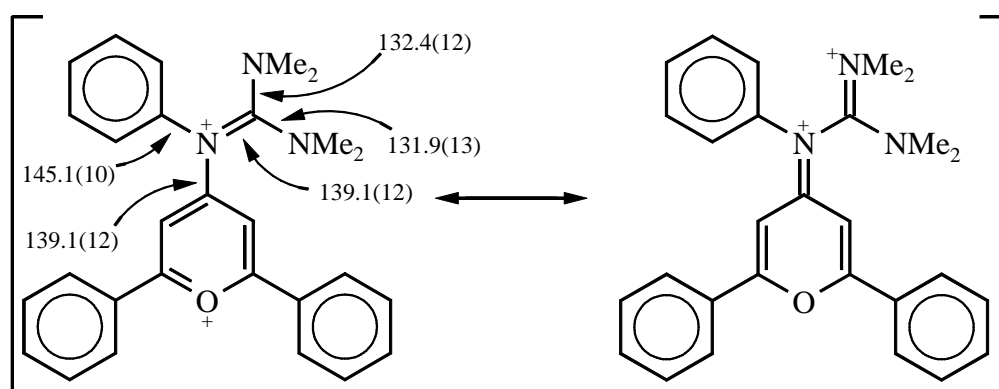


Abbildung 37. Resonanzstrukturen des 1,1,3,3-Tetramethyl-2-phenyl-2-(2',6'-diphenyl-4'-pyrilio)guanidinium-Kations und ausgewählte Bindungslängen (pm).^[215]

Darin ist die C-N(Imin)-Bindung mit 139.1(12) pm überraschenderweise sogar deutlich länger als die beiden C-NMe₂-Bindungen (132.4(12) und 131.9(13) pm). Darüber hinaus ist die N-C(Pyrilium)-Bindung, welche mit 139.1(12) pm genauso lang ist wie die C-N(Imin)-Bindung, deutlich kürzer als die N-C(Phenyl)-Bindung (145.1(10) pm), hat also im Gegensatz zu dieser einen Doppelbindungsanteil. Die Verdrillungswinkel der Substituentenebenen gegen die Guanidingruppe sind überdies mit circa 55° relativ groß. Dies bedeutet, daß in diesem Fall die positive Ladung der Guanidiniumgruppe überwiegend zwischen den beiden Dimethylaminogruppen delokalisiert ist und außerdem ein Teil der π -Elektronen der Imin-Doppelbindung zum Pyriliumring hin doniert wird.

Derselbe Effekt tritt auch in der Struktur des in Abbildung 38 dargestellten Azahexamethin-neutrocyanins zutage:[216]

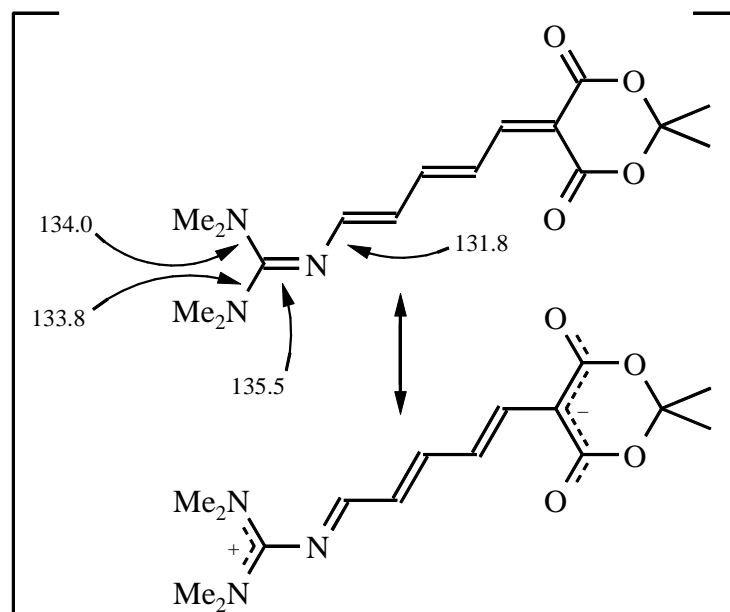


Abbildung 38. Resonanzstrukturen von 5-(6-Aza-7,7-bis(dimethylamino)-2,4,6-heptatrien-1-yliden)-2,2-dimethyl-1,3-dioxa-4,6-cyclohexandion und ausgewählte Bindungslängen (pm).[216a]

Dessen Bindungssituation wird von der Resonanzstruktur mit Ladungstrennung deutlich besser beschrieben, was die Bindungslängen von 133.8 pm und 134.0 pm für die C-NMe₂-Bindungen sowie 135.5 pm für die C-N(Imin)-Bindung und 131.8 pm für die Bindung des Imin-Stickstoffatoms an die Polyenkette bestätigen. Auch hierin ist Me₂N-C-NMe₂-Einheit um etwa 40° gegen die Polyen-Ebene verdreht. Gegenüber starken π -Akzeptoren sollte somit eine π -Donorwirkung der Guanidin-Funktion möglich und anhand der charakteristisch alternierenden Bindungslängen erkennbar sein.[217]

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß bei Pentaalkylguanidiniumchloriden dieselben Strukturcharakteristika gefunden werden, welche auch bei anderen einfachen Guanidiniumionen auftreten. Die Bindungslängen liegen in den von dort bekannten Größenordnungen und auch die hohe konformative Flexibilität bildet ein gemeinsames Merkmal. Zu betonen ist nochmals das hohe Maß an sterischen Wechselwirkungen durch die Dialkylaminogruppen innerhalb der Funktion, deren Minimierung die Konformation im Festkörper offensichtlich bestimmt.

4.1.2.4 Hydrolyse- und Oxidationsstabilität

Die Stabilität von Oligoguanidinen wurde in NMR-Experimenten exemplarisch am Beispiel der einfachsten Diguanidinverbindung 1,2-Di[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]-ethan **1** untersucht.

Zur Prüfung der Hydrolysestabilität wurde dabei eine Probe von **1** mit einem Überschuß D₂O versetzt. Weiteren Proben wurde zusätzlich NaOD beziehungsweise ein Überschuß CF₃COOD zum Erreichen eines sauren pH-Wertes oder die Lewis-Säure ZnCl₂ beigegeben. Die Konzentration an **1** betrug dabei in allen Fällen circa 0.25 mol l⁻¹. Die Proben wurden am selben Tag sowie nach 1, 2, und 6 Tagen NMR-spektroskopisch untersucht und zwischen den Messungen bei Raumtemperatur aufbewahrt. Da die Signale der Hydrolyseprodukte im ¹H-NMR-Spektrum mit denen von **1** überlappen, konnten anhand der erhaltenen Spektren nur qualitative Aussagen getroffen werden.

Bereits nach wenigen Stunden waren im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum der Probe, die nur mit überschüssigem D₂O versetzt worden war, Zersetzungsprodukte sichtbar. Deren Menge nahm über 1 und 2 Tage zu, allerdings waren nach 6 Tagen immer noch überwiegend Eduktsignale erkennbar. Dies galt ebenso für jene Probe, der zusätzlich NaOD beigegeben worden ist. Klar erkennbar war jedoch, daß in diesem Fall die Zersetzung schneller verlief. Auch hier war nach 6 Tagen zwar noch Edukt vorhanden, jedoch in deutlich geringerem Anteil als ohne Basenzusatz.

Im Gegensatz dazu traten in Proben, denen eine Protonen- oder Lewissäure zugesetzt worden war, auch nach 6 Tagen noch keine Zersetzungsprodukte auf. Für die Proben, denen ZnCl₂ zugesetzt worden war, konnten nur schlecht aufgelöste ¹H-NMR-Spektren erhalten werden, da es bei Zugabe von ZnCl₂ zu einer Fällung kam und die Inhomogenität die Spektrenqualität beeinträchtigte. Die ¹³C-NMR-Spektren waren jedoch sehr scharf und zeigten nur Eduktsignale.

Auf gleiche Weise wurde die Oxidationsstabilität von **1** untersucht. Dazu wurde alkalischen beziehungsweise sauren Proben von **1** (circa 0.25 mol l⁻¹) ein Überschuß Na₂O₂ zugesetzt.

Da in all diesen Fällen nur breite, schlecht aufgelöste NMR-Spektren erhalten wurden, waren qualitative Aussagen noch schwerer zu treffen als bei den reinen Hydrolyseversuchen. Messungen am selben und am nächsten Tag zeigten jedoch nur in der alkalischen Probe erkennbar Zersetzungsprodukte. Die Spektren ließen allerdings keine Aussage darüber zu, ob unter Zusatz von Peroxid in alkalischer Lösung mehr Zersetzungsprodukt auftritt als unter reinen Hydrolysebedingungen. Nach 6 Tagen waren jedoch in beiden

Proben größere Mengen Zersetzungsprodukte erkennbar, wobei deren Anteil in der alkalischen Probe aber deutlich höher war.

Zusammenfassend läßt sich folgendes festhalten:

- Oligoguanidine sind prinzipiell hydrolyse- und oxidationslabil.
- Die Hydrolyse wird durch Hydroxidionen erleichtert und beschleunigt.
- Im sauren pH-Bereich verlaufen Hydrolyse und Oxidation deutlich langsamer.

Die beschriebenen Sachverhalte lassen sich dabei wie folgt interpretieren: Im sauren Milieu liegen die basischen Guanidin-Funktionen protoniert vor. Ein hydrolytischer Angriff auf die stark resonanzstabilisierten Kationen erfolgt durch das mäßige Nucleophil Wasser relativ langsam. Die Oxidation eines Kations verläuft ohnehin nur langsam.

Im alkalischen Milieu erfolgt der hydrolytische Angriff jedoch durch die wesentlich nucleophileren Hydroxid-Ionen. Da auch bei $\text{pH} > 7$ noch ein großer Teil der Guanidin-gruppen protoniert vorliegt, wird die Reaktion damit zusätzlich beschleunigt. Auch hier müssen jedoch überwiegend die Kationen oxidativ angegriffen werden, weswegen der Anteil an Zersetzung durch Oxidation gegenüber dem durch Hydrolyse wahrscheinlich eher gering ist.

Ohne weiteren Zusatz von NaOD läuft die Hydrolyse autokatalysiert ab. Die Guanidin-gruppen reagieren als Basen und werden von den dabei entstehenden Hydroxid-Ionen dann nucleophil angegriffen. Daher sind Lösungen von Guanidinen in Wasser weniger stabil als die ihrer Salze.

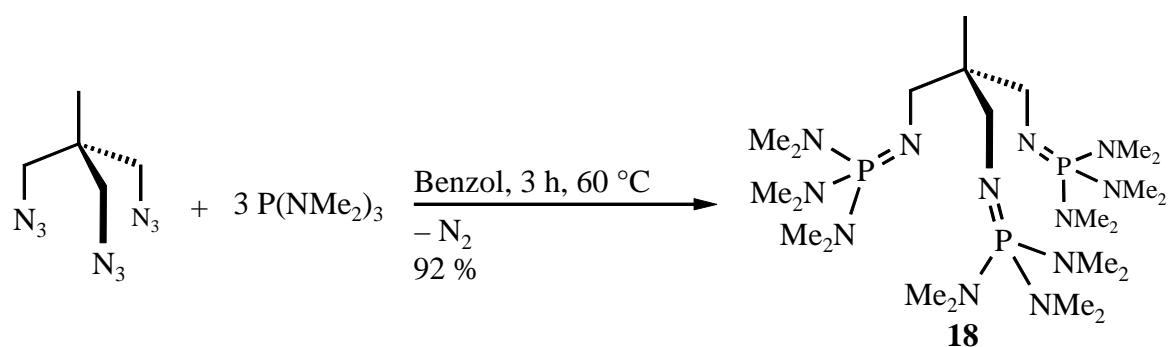
Damit konnte qualitativ bestätigt werden, daß die Stabilitätsverhältnisse der Oligoguanidine im wesentlichen denen bei vollständig alkylierten Monoguanidinen entsprechen. Für kommerziell-technisch im wässrigen Milieu einzusetzende Liganden ist das beschriebene Verhalten dabei durchaus vorteilhaft, da einerseits von einer hohen Stabilität der Liganden bei Bindung an ein Metall-Kation als Lewis-Säure ausgegangen werden darf, andererseits zumindest unter alkalischen Bedingungen eine relativ gute Abbaubarkeit der Liganden gegeben ist. Zu betonen ist, daß unter den zur Freisetzung der Oligoguanidinbasen gewählten Bedingungen (Extraktion aus 50 % KOH-Lösung) aufgrund der Kürze der Exposition in keinem Fall Hydrolyse der Liganden beobachtet wurde.

4.2 Oligoiminophosphorsäuretriamid-Liganden

4.2.1 Synthese

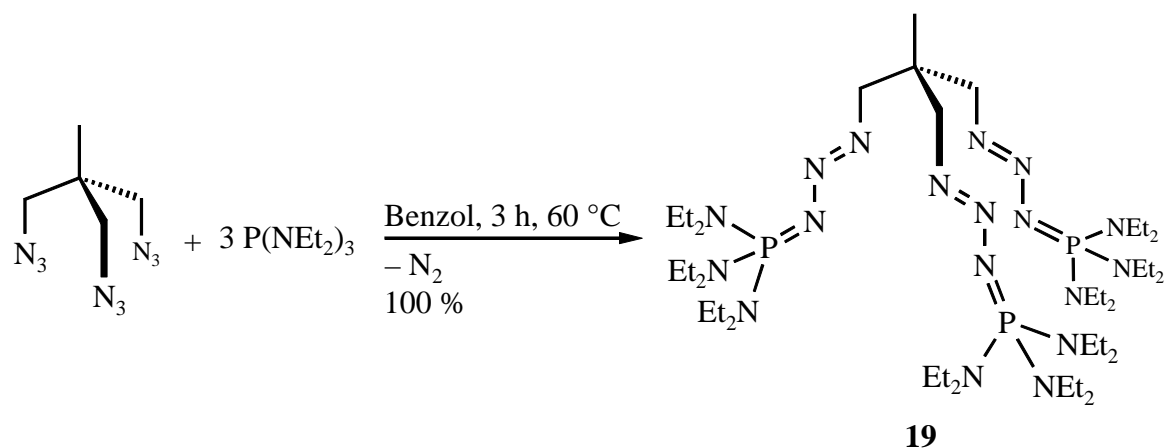
4.2.1.1 Synthese durch Staudinger-Reaktion

Da zur Darstellung des 1,1,1-Tris(aminomethyl)ethans ohnehin das entsprechende Trisazid als Vorstufe synthetisiert worden war, gewann man 1,1,1-Tris[tris(dimethylamino)phosphoranylidenaminomethyl]ethan **18** direkt daraus durch Staudinger-Reaktion in sehr guter Ausbeute von 92 % (Schema 31).



Schema 31. Darstellung von 1,1,1-Tris[tris(dimethylamino)phosphoranylidenaminomethyl]ethan **18**.

Um die prinzipielle Bandbreite dieser Methode zu prüfen, wurde auch eine Reihe anderer Phosphine mit dem Trisazid in analoger Weise umgesetzt. Unter den gewählten Bedingungen isolierte man dabei mit Tris(diethylamino)phosphan jedoch nicht das gewünschte Imino-phosphorsäuretriamid, sondern das stabile Triazenintermediat **19**:



Schema 32. Darstellung von 1,1,1-Tris[tris(diethylamino)phosphoranylidentriazenomethyl]ethan **19**.

Dieses wurde anhand der Elementaranalyse sowie der NMR-Daten^[151,153,218] identifiziert. Als charakteristische Merkmale sind hier der Verschiebungswert im ^{31}P -NMR-Spektrum, welcher sich für Triaminophosphoranylidentriazene deutlich von jenem für Iminophosphorsäuretriamide unterscheidet, sowie die fehlende $^5J_{\text{PH}}$ -Kopplung der Methylenprotonen des Neopentangerüsts mit dem Phosphoratom zu nennen.

Mit Triethylphosphit entstand zwar das gewünschte Produkt **20**, konnte jedoch nicht rein erhalten werden (Abbildung 39). Im IR-Spektrum waren noch Azidbanden sichtbar und im ^{31}P -NMR-Spektrum traten Signale von Nebenprodukten auf, bei denen es sich möglicherweise um nur unvollständig abreagiertes Azid handelt.^[218]

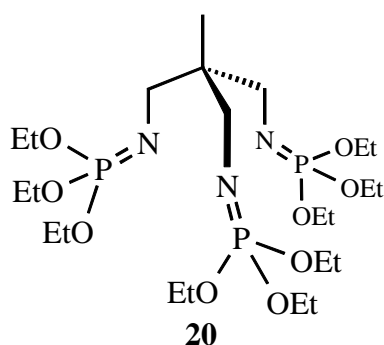
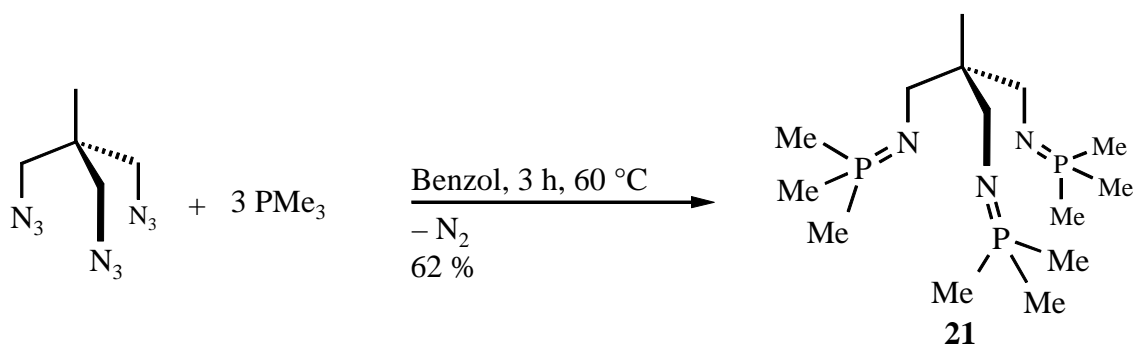


Abbildung 39. 1,1,1-Tris[trisethoxyphosphoranylideneaminomethyl]ethan **20**.

Die Umsetzung mit Trimethylphosphan ergab das gewünschte Produkt **21** in 68 % Ausbeute (Schema 33). Es erwies sich jedoch als extrem hydrolyseempfindlich und zersetzt sich in CD_3CN und CDCl_3 .



Schema 33. Synthese von 1,1,1-Tris[trimethylphosphoranylidentriaminomethyl]ethan **21**.

Das mit Tributylphosphan erhaltene Produkt **22** war zwar weniger hydrolyseempfindlich, konnte jedoch wiederum nicht analysenrein dargestellt werden (Abbildung 40).

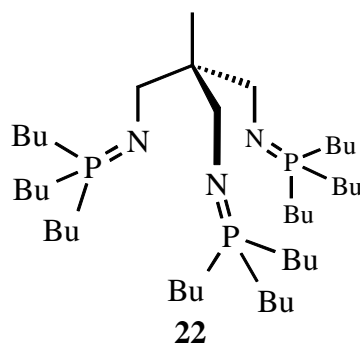


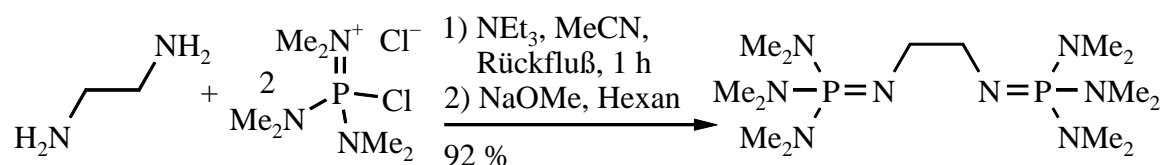
Abbildung 40. 1,1,1-Tris[tributylphosphoranylideneaminomethyl]ethan **22**.

Die dargestellten Iminophosphorane waren weder kristallisierbar noch destillier- oder sublimierbar und konnten auch nicht chromatographiert werden, weshalb sich ihre Reinigung und elementaranalytische Absicherung zum Teil als schwierig erwies.

Trotz der im Falle von **18** guten Ausbeute wurde diese Methode wegen der potentiellen Explosionsgefahr im Umgang mit aliphatischen Aziden sowie der Schwierigkeit, die gewünschten Produkte rein zu erhalten, nur ausnahmsweise angewendet.

4.2.1.2 Synthese durch Kondensation von Chlorphosphoniumchloriden mit Aminen

Zur Prüfung, ob Oligoiminophosphorsäuretriamide auch durch Kondensation von Chlorphosphoniumchloriden mit Oligoaminen erhalten werden können, wurde dieses Verfahren zunächst an der literaturbekannten Verbindung 1,2-Bis-[tris(dimethylamino)phosphoranylideneamino]ethan^[161] getestet:



Schema 34. Synthese von 1,2-Bis-[tris(dimethylamino)phosphoranylideneamino]ethan.

Die freie Base wurde durch Deprotonierung mit stöchiometrischen Mengen Methanolat in Hexan erhalten.^[132] Da für die Verbindung keine spektroskopischen Daten angegeben wurden, sind diese im Anhang vollständig aufgeführt. Das Produkt fiel in deutlich höherer Ausbeute als beim Literaturverfahren^[161] (44 % über zwei Stufen aus CCl₄ und Tris(dimethylamino)phosphan) an.

Nach dieser Methode, die dem zur Synthese der Oligoguanidine gewählten Verfahren prinzipiell entspricht, wurden nun die neuen Liganden **23** und **24** dargestellt (Abbildung 41):

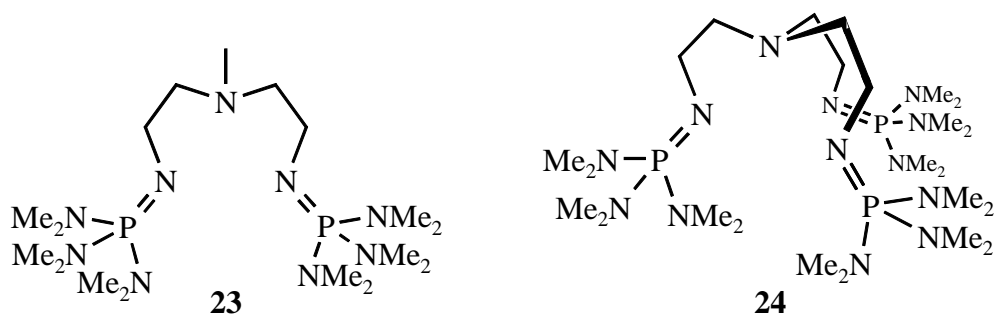


Abbildung 41. Neue Oligoiminophosphorsäuretriamid-Liganden **23** und **24**.

In beiden Fällen war es zur Entfernung von Resten Methanolat notwendig, die freien Basen durch mehrmaliges Aufnehmen in immer kleineren Mengen Hexan und Filtrieren über Celite zu reinigen. Nach diesem Verfahren wurden die Verbindungen zwar sauber und in guten Ausbeuten von 83 beziehungsweise 89 % erhalten, die von Appel zur Deprotonierung angewendete Methode^[161] (KNH_2/NH_3) könnte jedoch hier durchaus eine praktische Alternative darstellen.

Damit war die Darstellung aller prinzipiell angestrebten Ligand-Zielstrukturen abgeschlossen. Nicht nachgewiesen wurde jedoch eine Übertragbarkeit des Verfahrens auf andere Hexaalkylchlorphosphoniumsalze.

4.2.2 Eigenschaften

4.2.2.1 Eigenschaften von Oligoiminophosphorsäuretriamiden

Die erhaltenen Oligoiminophosphorsäuretriamide fallen als farbloser Feststoff oder gelbe bis braune Öle an. Der Feststoff zerfließt bei längerer Lagerung in unverschlossenen Gefäßen an der Luft. Alle Substanzen sind hygroskopisch, können jedoch kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden. Die Verbindungen sind löslich in Benzol, Ethern und Hexan. In CHCl_3 und MeCN zersetzen sie sich langsam, **18** als einzige sehr rasch. Ihre wässrigen Lösungen zeigen die erwartete deutlich alkalische Reaktion.

Im EI-Massenspektrum findet man meist das Signal eines Molekülions. Charakteristisch für die dargestellten hexamethylierten Verbindungen sind Fragmente mit $m/z = 119$ [$\text{Me}_2\text{NPNMe}_2^+$], 91 [$\text{Me}_2\text{NPNH}_2^+$], 76 [Me_2NPH^+], 60 [MeNP^+] und 44 [Me_2N^+], die allerdings meist nur relativ geringe Intensitäten besitzen. Die UV/Vis-Spektren in MeCN zeigen kein Maximum oberhalb von 200 nm.

Im IR-Spektrum findet man charakteristische Banden bei $\tilde{\nu} \approx 1460\text{--}1450$ [$\delta(\text{C-H})$], 1290 [$\nu(\text{P=N})$], 1000–970 [$\nu(\text{C-N})$] und 760–700 cm^{-1} [$\nu(\text{P-N})$]. Die Lage der Banden stimmt

gut überein mit denen von Me-P₁, die Zuordnung der Schwingungen wurde daher entsprechend getroffen.^[137,219]

Das Signal der Iminophosphorsäuretriamid-Funktion wird im ³¹P-NMR-Spektrum in Benzol und MeCN im typischen Bereich zwischen 20 und 30 ppm gefunden.^[151,153,218] In MeOH liegt es dagegen bei etwa 40 ppm, was auf eine Adduktbildung in diesem Solvens hindeutet.^[131] Im ¹H-NMR-Spektrum erscheinen die *N*-Methylgruppen als Dubletts im Bereich 2.8-2.4 ppm (³J_{PH} ≈ 9-10 Hz), die zugehörigen ¹³C-NMR-Signale treten als Singulets oder sehr schwach aufgespaltene Dubletts (²J_{PC} ≈ 3 Hz) bei 40-36 ppm auf. Die Werte sind dabei im Einklang mit jenen, die für Me-P₁ gefunden wurden.^[153]

4.2.2.2 Eigenschaften der Salze von Oligoiminophosphorsäuretriamiden

Die Verbindungen wurden durch Protonierung mit stöchiometrischen Mengen HCl als farblose Feststoffe erhalten. Die Substanzen sind wenig hygroskopisch und können kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden. Sie sind löslich in Wasser und MeCN.

In den IR-Spektren tritt eine zusätzlich Bande mäßiger Intensität bei $\tilde{\nu} \approx 1640\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ [$\delta(\text{N-H})$] auf, die der N-H-Deformationsschwingung zuzuordnen ist. Die übrigen charakteristischen Banden der dargestellten Iminophosphorsäuretriamid-Salze entsprechen in ihrer Lage denen der freien Basen. Lediglich die P=N-Valenzschwingungsbande ist leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben und liegt bei $\tilde{\nu} \approx 1300\text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{P=N})$].

Das Signal der protonierten Hexamethyliminophosphorsäuretriamid-Funktion erscheint im ³¹P-NMR-Spektrum in MeCN bei ca. 40 ppm. Für die *N*-Methylgruppen findet man wie bei den freien Basen im ¹H-NMR-Spektrum Dubletts zwischen 2.4 und 2.8 ppm mit ³J_{PH}-Kopplungen zwischen 9 und 10 Hz. Die zugehörigen ¹³C-NMR-Signale treten als sehr schwach aufgespaltene Dubletts (²J_{PC} ≈ 3 Hz) bei 40-36 ppm auf.

4.2.2.3 Struktur von 24 × 3HOTf im Festkörper

Beim Versuch, in MeCN das Addukt von **24** an Mn(OTf)₂ darzustellen, wurden Kristalle erhalten, die unerwartet von der Verbindung **24** × 3HOTf stammten. Diese wurden einer Kristallstrukturanalyse unterzogen.

Die Verbindung kristallisiert in Form flacher, farbloser Stäbchen monoklin in der Raumgruppe P2₁/n, Z = 4 mit den Gitterkonstanten $a = 2607.0(2)\text{ pm}$, $b = 844.3(1)\text{ pm}$, $c = 2614.3(2)\text{ pm}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 115.248(8)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ und $V = 5204.9(6) \times 10^{-30}\text{ m}^3$.

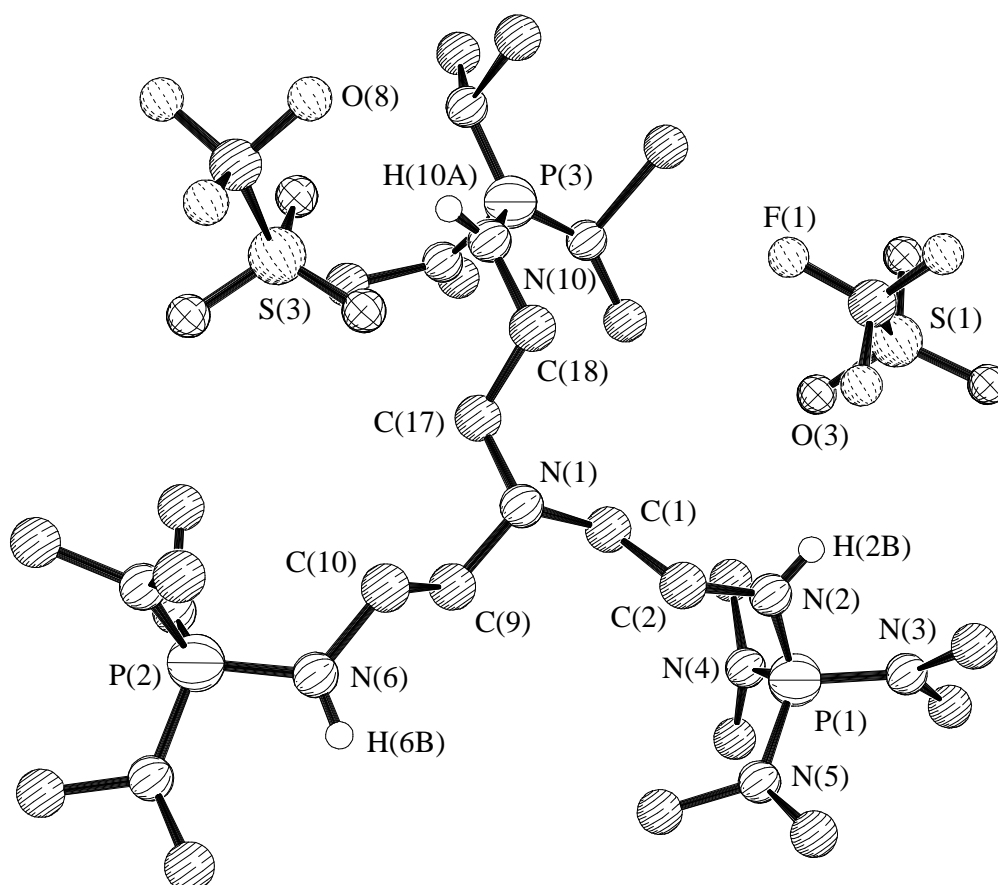


Abbildung 42. Struktur von $24 \times 3\text{HOTf}$ im Kristall. Das dritte Triflat-Anion wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

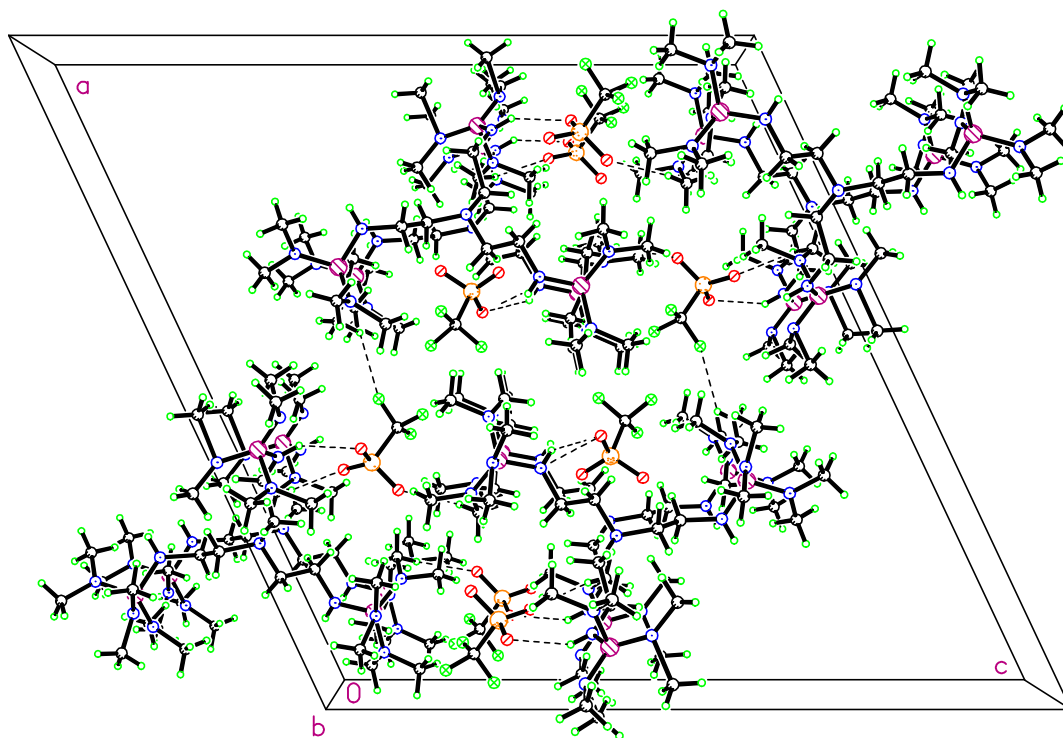


Abbildung 43. Packungsbild von $24 \times 3\text{HOTf}$.

Tabelle 6. Ausgewählte Atomabstände und Wasserstoffbrücken (pm), Bindungs- und Torsionswinkel sowie Summen von Umgebungswinkeln ($^{\circ}$) in **24** \times 3HOTf.

P(1)-N(2)	161.0(6)	P(1)-N(5)	162.5(7)
P(1)-N(3)	161.6(6)	N(2)-C(2)	146.2(9)
P(1)-N(4)	160.7(7)	N(5)-C(7)	148.0(10)
N(2)-H(2B)···O(3)	295.7(11)	N(10)-H(10A)···O(8)	298.9(11)
N(6)-H(6B)···O(5)	288.2(9)		
N(2)-P(1)-N(3)	102.8(3)	N(4)-P(1)-N(5)	104.5(3)
N(2)-P(1)-N(4)	112.7(3)	C(1)-N(1)-C(9)	111.5(6)
N(2)-P(1)-N(5)	112.1(3)	C(1)-N(1)-C(17)	110.6(5)
N(3)-P(1)-N(4)	112.4(4)	C(9)-N(1)-C(17)	111.8(6)
N(3)-P(1)-N(5)	112.6(4)		
$\Sigma(\angle) \text{ N(3)}$	359.5	N(2)-C(2)-C(1)-N(1)	171.4(6)
$\Sigma(\angle) \text{ N(4)}$	358.0	N(6)-C(10)-C(9)-N(1)	177.8(6)
$\Sigma(\angle) \text{ N(5)}$	354.9	N(10)-C(18)-C(17)-N(1)	178.2(6)

Aufgrund starker Fehlordnung der Dimethylaminogruppen an P(3) konnte die Struktur nur zu einem schlechten konventionellen *R*-Wert 0.0875 verfeinert werden. Da für diese Iminophosphorsäuretriamidgruppe mithin auch keine sinnvollen Daten erhalten wurden, ist sie in der Diskussion nicht berücksichtigt.

Erkennbar ist jedoch, daß das Kation darin eine näherungsweise C_3 -symmetrische, gestaffelte Konformation einnimmt (Abbildung 42). Wie die Torsionswinkel N-C-C-N(1) zeigen, stehen darin aus sterischen Gründen alle Iminophosphorsäuretriamid-Gruppen in *anti*-Position zur tertiären Aminfunktion um N(1). Jedes der drei NH-Protonen bildet zu einem Sauerstoffatom von jeweils einem Triflat-Anion eine Wasserstoffbrückenbindung aus. Die übrigen im Packungsbild (Abbildung 43) gezeigten Wechselwirkungen sind auf Packungseffekte zurückzuführen.

Die Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die NPN-Winkel stark gestreut in einem Bereich von 100 bis 120° liegen. Des weiteren sind alle acht P-N-Bindungen in den beiden betrachteten Iminophosphorsäuretriamidgruppen nahezu gleich lang (Mittelwert 161.5 pm). Dies bestätigt eine vollständige Protonierung der Imin-Stickstoffatome und steht im Einklang mit der erwarteten Delokalisierung der positiven Ladung über

die gesamte PN_4 -Einheit. Das nahezu ideal tetraedrisch umgebene, tertiäre Amin-Stickstoffatom N(1) ist dagegen nicht protoniert, was die großen Unterschiede in den Basizitäten zwischen den beiden Funktionen unterstreicht.

Die Stickstoffatome der Dimethylaminogruppen sind mit Summen der umgebenden Winkel zwischen 353.7 und 359.5° leicht pyramidal bis ideal planar koordiniert. Eine bevorzugte Konformation der Dimethylaminogruppen zur Unterstützung der Konjugation ist anhand der Torsionswinkel C-N-P-N nicht zu erkennen. Um die P-N-Bindungen ist somit offensichtlich eine hohe Beweglichkeit gegeben, die gefundene Konformation wird hauptsächlich durch die Minimierung der - wie auch bei den Guanidinen sehr großen - sterischen Wechselwirkungen bestimmt.

Ein Vergleich mit verschiedenen von Schwesinger bestimmten Strukturen anderer protonierter Iminophosphorsäuretriamide bestätigt diese Befunde (Abbildung 44).^[132,220]

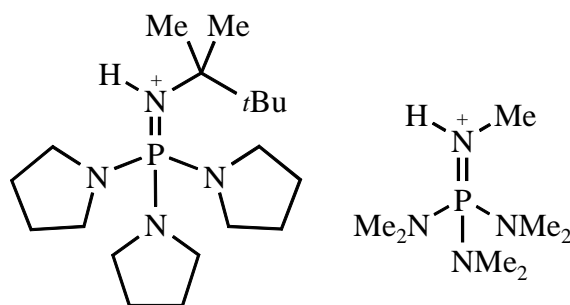


Abbildung 44. Strukturell charakterisierte Iminophosphorsäuretri-amid-Kationen.^[132,220]

So sind auch in den von ihm untersuchten Salzen alle P-N-Abstände nahezu gleich, die gefundenen Mittelwerte der Bindungslängen von 162.2 beziehungsweise 162.3 pm stimmen gut mit dem Wert von 161.5 pm in **24** \times 3HOTf überein. Für die NPN-Winkel findet man ebenfalls stark streuende Werte zwischen 100 und 120° , die auf Packungseinflüsse oder auch sterische Effekte (NHAlkyl vs. NMe_2) zurückgeführt werden können. Die Konformation der Dialkylaminogruppen ist auch dort durch eine Minimierung der starken sterischen Wechselwirkungen bestimmt.

4.2.2.4 Hydrolyse- und Oxidationsstabilität

Die Stabilität von Oligoiminophosphorsäuretriamiden bezüglich Oxidation und Hydrolyse wurde in NMR-Experimenten untersucht.

In einem ersten Versuch wurde eine Lösung von **18** in CD_3OD mit einem Überschuß D_2O versetzt. Die Lösung erwärmte sich und zeigte eine deutlich alkalische Reaktion. In den ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren der Probe traten neue Signale auf, und HMPT konnte als eines der Hydrolyseprodukte identifiziert werden. Nach 2 Wochen hatten sich in derselben

Probe die Intensitäten der HMPT-Signale weiter verstärkt, was auf eine langsame Hydrolyse (circa 10 % nach 2 Wochen bei RT) hindeutet. Wegen Überlagerungen von Edukt- und Hydrolysatsignalen in den NMR-Spektren waren genauere und quantitative Aussagen nicht möglich.

Um Vergleiche mit den Oligoguanidinen ziehen zu können, wurde die Stabilität noch analog für das System 1,2-Bis-[tris(dimethylamino)phosphoranylidenamino]ethan untersucht. Zusätzlich wurden dabei entsprechend auch Proben vermessen, in denen durch Zugabe von NaOD beziehungsweise DTFA verstärkt alkalische respektive saure pH-Bedingungen vorlagen.

Ein Versuch, den Einfluß der Lewis-Säure ZnCl_2 auf die Hydrolysegeschwindigkeit zu messen blieb erfolglos, da eine Niederschlagsbildung eintrat und die inhomogene Probe keine verwertbaren NMR-Spektren lieferte.

Auch bei diesen Messungen ließen die erhaltenen Spektren keine quantitativen Aussagen zu. In den Spektren beider alkalischer Proben waren gleichermaßen nach 1, 3 und 4 Tagen nur sehr geringe, nach 12 Tagen etwas stärkere (< 10 %) Hydrolysatsignale erkennbar. In den Spektren der sauren Proben waren Signale von Hydrolyseprodukten überhaupt erst nach 12 Tagen erkennbar.

Die Oxidationsstabilität wurde, wie bei 1,2-Di[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]ethan **1**, durch Versetzen alkalischer beziehungsweise saurer Proben mit einem Überschuß Na_2O_2 untersucht. In beiden Fällen konnte kein Unterschied zu den Verhältnissen unter reinen Hydrolysebedingungen gefunden werden, d.h. auch direkt nach dem Zusatz des Peroxids traten keine erhöhten Mengen Zersetzungsprodukt in den Spektren auf. Wiederum war die angesäuerte Probe auch nach 12 Tagen kaum zersetzt, die alkalische deutlich stärker angegriffen, jedoch immer noch in sehr geringem Maße (< 10 %).

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Oxidations- und Hydrolysestabilität von Oligoiminophosphorsäuretriamid-Verbindungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Oligoiminophosphorsäuretriamid-Verbindungen sind schwach hydrolyselabil.
- Die Hydrolyse wird unter alkalischen Bedingungen geringfügig beschleunigt, im sauren Milieu dagegen verlangsamt.
- Unter den gewählten Bedingungen wurden keine Hinweise auf eine extreme Oxidationslabilität gefunden.
- Die Hydrolyse im alkalischen Milieu verläuft deutlich langsamer als bei den Guanidinen.

Diese Sachverhalte lassen sich analog zu den Verhältnissen bei Oligoguanidinen interpretieren: Wieder liegen die extrem basischen Funktionen über einen weiten pH-Bereich protoniert vor. Die stark resonanzstabilisierten Kationen müssen zur hydrolytischen Zersetzung durch das Nucleophil Wasser angegriffen werden, was relativ langsam verläuft. Oxidative Angriffe auf die Kationen erfolgen verständlicherweise ohnehin nur langsam.

Im alkalischen Milieu verläuft der hydrolytische Angriff etwas beschleunigt durch die nucleophileren Hydroxid-Ionen, jedoch deutlich langsamer als bei den Guanidinen. Als Grund hierfür kommen sterische Gründen in Betracht, da das anzugreifende P-Atom stärker abgeschirmt ist als das Guanidin-Kohlenstoffatom. Da auch hier überwiegend Kationen oxidativ angegriffen werden müssen, ist der Anteil an Zersetzung durch Oxidation gegenüber dem durch Hydrolyse wahrscheinlich zu vernachlässigen.

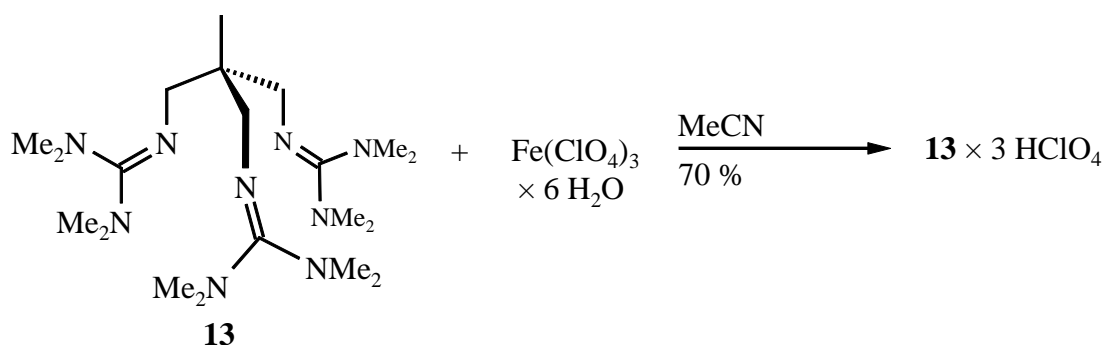
Ohne Zusatz von NaOD findet ebenfalls Hydrolyse statt, die vermutlich autokatalysiert abläuft. Dabei erfolgt der nucleophile Angriff durch die Hydroxid-Ionen, die bei der basischen Reaktion der Iminophosphorsäuretriamid-Gruppen entstehen.

Die Stabilität der Oligoiminophosphorsäuretriamide entspricht demnach derjenigen ihrer monofunktionalisierten Analoga und kann für eine Verwendung als Liganden in wässrigen Systemen als hinreichend beurteilt werden. Prinzipiell problematisch und für eine technische Verwendung praktisch ein Ausschlußkriterium sind die Hexaalkylphosphorsäuretriamide als Produkt der - wenn auch nur in geringem Maße und deutlich langsamer als bei den analogen Oligoguanidinen auftretenden - Hydrolyse.

4.3 Mangan- und Eisen-Komplexe

4.3.1 Versuche zur Komplexsynthese

Zur Darstellung von Mangan- und Eisenkomplexen wurden, wegen der möglichen beschriebenen Probleme durch die Hydrolyseprodukte der Oligoiminophosphorsäuretriamide, bevorzugt Oligoguanidine verwendet. Die Synthese der Komplexe wurde zunächst einfach durch stöchiometrische Umsetzung der entsprechenden Liganden mit hydratisierten Metallsalzen versucht. Dieses Vorgehen führte jedoch in allen geprüften Fällen zu einer Bildung des protonierten Liganden und von Niederschlägen der jeweiligen Metallhydroxide, Komplexe der Liganden wurden dagegen auf diese Weise nicht erhalten. So wurden beispielsweise in den Umsetzungen der Salze $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ und $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ mit dem Liganden **13** diamagnetische Feststoffe isoliert, die als Di- beziehungsweise Tri-Hydroperchlorate des Liganden identifiziert wurden (Schema 35).

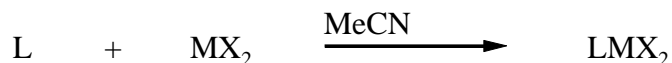


Schema 35. Umsetzung von **13** mit Eisen(III)-Perchlorat-Hexahydrat.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß sich entweder a) gebildete Komplexe durch in der Reaktionsmischung anwesendes Wasser sofort zersetzen oder b) die extrem basischen, funktionellen Gruppen des Liganden die koordinativ im Metallsalz gebundenen und damit zusätzlich acidifizierten Aqualiganden deprotonieren. In beiden Fällen wäre, übereinstimmend mit den beobachteten Reaktionsverläufen, das Endprodukt ein Gemenge von Metallhydroxid/basischem Metallat und protoniertem Oligoguanidin.

Daher wurde versucht, systematisch Addukte der verschiedenen neuen Liganden an Mangan- und Eisensalze zu synthetisieren und zu charakterisieren. Dabei stand zunächst die Darstellung von Komplexen mit niedervalenten Metallkationen im Vordergrund, um durch Variation von Salz und Ligand jene Kombinationen herauszufinden, die am besten für die Synthese von Koordinationsverbindungen mit in wässrigen Lösungen stabiler Metall-Ligand-Bindung geeignet sind.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Longhi und Drago aus den Untersuchungen von TMG-Komplexen^[111] wurden dazu dehydratisierte Metallsalze mit geringen Überschüssen des jeweiligen Liganden unter Schutzgasatmosphäre in trockenem MeCN umgesetzt (Schema 36). Zur Dehydratisierung der Metallsalze wurde die Orthoestermethode nach van Leeuwen^[221,222] verwendet.



Schema 36. Allgemeines Vorgehen zur Komplexsynthese.

Nach dem geschilderten Verfahren konnten die nachfolgend (Kapitel 4.3.3) beschriebenen Verbindungen in guten Ausbeuten von 60-95 % dargestellt werden.

4.3.2 Allgemeine Eigenschaften der dargestellten Guanidinkomplexe

Die farblosen bis bräunlichen, paramagnetischen Feststoffe sind gut löslich in trockenen, polaren Solventien wie MeCN, CHCl_3 , MeOH und EtOH. In unpolaren Solventien sind sie dagegen unlöslich. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus heißgesättigten Lösungen der Verbindungen in trockenem MeCN durch Kühlung auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

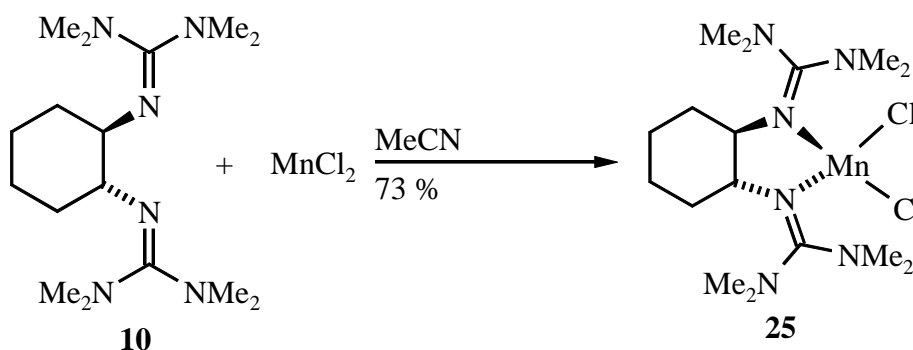
In den EI-Massenspektren der Komplexe dominieren dieselben Fragmente wie in denen der Liganden selbst. Zusätzlich tritt bei den meisten Addukten an Metallchloride jedoch häufig auch das Signal eines Molekülions auf, was auf das Vorliegen kovalenter, molekularer Strukturen hindeutet. Die UV/Vis Spektren der untersuchten Komplexe in MeCN zeigen im Vergleich zu denen der freien Liganden geringfügig (etwa $5\text{-}10\text{ cm}^{-1}$) langwellig verschobene Maxima.

In den IR-Spektren zwischen 4000 und 400 cm^{-1} wird für die C=N-Valenzschwingung - wie bei den Ligandhydrochloriden und auch den meisten bekannten Tetraalkylguanidinkomplexen^[112,120] - eine aufgespaltene Bande gefunden. Dies dürfte hier ebenfalls auf die geringe Symmetrie durch die nicht gegebene Planarität der Guanidin-Funktionen zurückzuführen sein. Aufgrund der komplexen Aufspaltungsmuster ist die C=N-Valenzschwingung ein schlechter Indikator und nicht zum Vergleich der Bindungsstärken und -verhältnisse geeignet. Unterhalb 500 cm^{-1} treten in den Spektren der Komplexe zusätzlich zwei sehr schwache Banden auf, die wahrscheinlich der M-N-Bindung, möglicherweise jedoch auch der M-Cl-Bindung zuzuordnen sind.^[223,224]

4.3.3 Dargestellte Oligoguanidinkomplexe

4.3.3.1 Dichloro{(R,R)-1,2-di(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))cyclohexan}mangan(II) **25** und Struktur im Kristall

Um die prinzipielle Eignung der dargestellten Oligoguanidinverbindungen als Chelatliganden zu prüfen und gleichzeitig einen Einblick in die Geometrie eines chiralen, vollständig substituierten Diguandinliganden zu erhalten, wurde folgende Umsetzung durchgeführt:



Schema 37. Synthese von **25**.

Dabei wurde **25** in guter Ausbeute von 73 % erhalten. Die Verbindung erwies sich als oxidations- sowie feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich an der Luft nach kurzer Zeit unter Braunfärbung. Bei Versuchen, wässrige Lösungen der Verbindung herzustellen, erhielt man Suspensionen mit farblosem bis gelblichen Überstand und einem flockigen, braunen Niederschlag von Metallhydroxid. In keinem Fall wurden dabei Komplexe des Liganden isoliert.

Das IR-Spektrum der Verbindung ähnelt stark jenem des Liganddihydrochlorids $\mathbf{10} \times 2\text{HCl}$. Der Vorschlag einer molekularen Struktur basierte zunächst auf dem Signal eines Molekülions im EI-Massenspektrum. Der high spin d^5 -Komplex besitzt ein magnetisches Moment von $\mu = 5.7 \pm 0.1$ B.M., das mit der Evans-Methode gemessen wurde.^[225] Dieses stimmt sehr gut mit dem theoretisch berechneten spin-only-Wert von 5.92 B.M. überein und liegt auch im Bereich von 5.65–6.10 B.M. der üblicherweise bei high spin Mangan(II)-Komplexen experimentell gefundenen Werte.^[38,214] Da alle d-d-Übergänge verboten sind, ist die Verbindung erwartungsgemäß farblos.

Der Strukturvorschlag konnte durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt werden. Die Verbindung bildet monokline Kristalle der Raumgruppe $P2_1$, $Z = 2$ mit den Zellkonstanten $a = 888.9(3)$ pm, $b = 1000.1(2)$ pm, $c = 1294.7(6)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 102.21(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ und $V = 1125.0(7) \times 10^{-30}$ m³ ($R = 0.0518$).

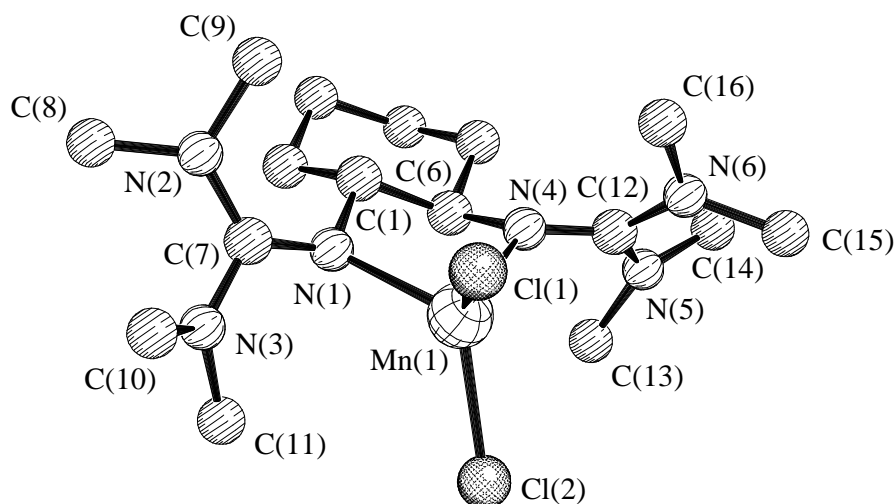
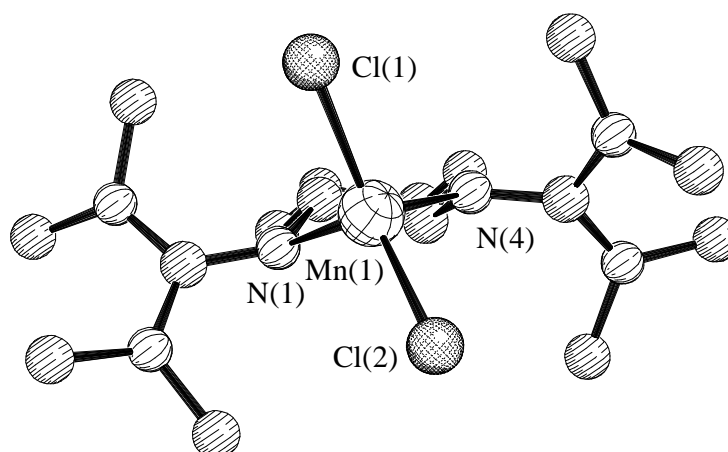

 Abbildung 45. Struktur von **25** im Festkörper.

 Abbildung 46. Perspektive zur Verdeutlichung der angenäherten C_2 -Symmetrie von **25**.

 Tabelle 7. Ausgewählte Atomabstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) in **25**.

Mn(1)-Cl(1)	232.0(2)	Cl(1)-Mn(1)-Cl(2)	115.54(8)
Mn(1)-Cl(2)	233.2(2)	Cl(1)-Mn(1)-N(1)	109.41(13)
Mn(1)-N(1)	211.6(5)	Cl(1)-Mn(1)-N(4)	120.21(12)
Mn(1)-N(4)	211.6(4)	Cl(2)-Mn(1)-N(1)	116.35(14)
C(7)-N(1)	131.1(7)	Cl(2)-Mn(1)-N(4)	109.89(12)
C(7)-N(2)	135.0(7)	N(1)-Mn(1)-N(4)	81.19(18)
C(7)-N(3)	136.9(8)		

Tabelle 8. Ausgewählte Torsionswinkel sowie Summen von Umgebungswinkeln (°) in **25**.

N(2)-C(7)-N(1)-C(1)	27.8(9)	$\Sigma(\angle) \text{ N(1)}$	352.3
N(3)-C(7)-N(2)-C(8)	38.0(9)	$\Sigma(\angle) \text{ N(4)}$	352.2
N(4)-C(6)-C(1)-N(1)	55.1(5)	$\Sigma(\angle) \text{ N(5)}$	358.9
N(5)-C(12)-N(4)-C(6)	37.1(7)	$\Sigma(\angle) \text{ N(6)}$	359.4
N(5)-C(12)-N(6)-C(15)	28.7(7)	$\Sigma(\angle) \text{ C(7)}$	360.0
C(1)-C(6)-N(4)-C(12)	160.7(4)	$\Sigma(\angle) \text{ C(12)}$	360.0
Mn(1)-N(4)-C(6)-C(5)	168.3(3)		

Danach hat der Komplex im Festkörper eine nahezu C_2 -symmetrische Struktur. Das Zentralatom ist dabei verzerrt tetraedrisch koordiniert mit paarweise nahezu äquivalenten Mn-N- und Mn-Cl-Bindungslängen. Bedingt durch das rigide Ligandgerüst findet man Abweichungen von der idealen Tetraedergeometrie in den Winkeln $\text{N(1)-Mn(1)-N(4)} = 81.19(18)^\circ$ und $\text{Cl(1)-Mn(1)-Cl(2)} = 115.54(8)^\circ$. Auch von den vier Cl-Mn-N-Winkeln liegen nur zwei, nämlich $\text{Cl(1)-Mn(1)-N(1)} = 109.41(13)^\circ$ und $\text{Cl(4)-Mn(1)-N(4)} = 109.89(12)^\circ$, nahe am Idealwert von 109.5° im Tetraeder. Die beiden übrigen, $\text{Cl(1)-Mn(1)-N(4)} = 120.21(12)^\circ$ und $\text{Cl(2)-Mn(1)-N(1)} = 116.35(14)^\circ$, weichen ebenfalls deutlich davon ab. Der Durchschnitt beider Mn-Cl-Bindungslängen beträgt 232.6 pm.

Die zentralen Kohlenstoffatome C(7) und C(12) der Guanidin-Funktionen sind mit Summen der umgebenden Winkel von 360° ideal planar koordiniert. Innerhalb der Donorfunktionen sind die beiden C-NMn-Bindungen zu den Haftatomen im Mittel 131.3 pm lang und somit etwas kürzer als die vier C-NMe₂-Bindungen zu den Peripheriegruppen mit durchschnittlich 135.7 pm. Die Stickstoffatome der Dimethylaminogruppen sind mit Summen der umgebenden Winkel von 358.1° bis 359.8° ebenfalls nahezu planar umgeben. Dagegen sind die Haftatome N(1) und N(4) mit Winkelsummen von 352.2° und 352.3° leicht pyramidalisiert, können jedoch als sp²-hybridisiert betrachtet werden.

Wie schon in der Struktur von **1** × 2HCl gefunden, sind diese Ebenen alle um etwa 30° gegen die zentralen CN₃-Einheiten verdreht. Das Ausmaß dieser Verdrehung wurde wiederum anhand der Torsionswinkel (Mn(1)-N-C-N bzw. C-N-C-N) abgeschätzt. Dabei ist zwar, besonders für die Haftatome aufgrund ihrer relativ deutlich ausgeprägten Pyramidalisierung, eine Abweichung vom tatsächlichen Wert (gegeben durch die Schnittwinkel der Ebenen MnNC und NCN) prinzipiell zu beachten. Diese kann jedoch im Rahmen der Diskussion vernachlässigt werden, da hier nur die Größenordnung von Interesse ist.

Damit läßt sich festhalten, daß auch durch Komplexbildung die hohe konformative Flexibilität der Tetramethylguanidin-Funktion mit weitestgehend freier Beweglichkeit um alle C-N-Bindungen kaum eingeschränkt wird. Das Vorliegen einer bevorzugten Konformation

zur Ausbildung von π -Wechselwirkungen der gesamten Guanidingruppe mit dem Metallkation ist aus den Strukturdaten nicht erkennbar. Dafür sprechen auch die IR-Daten, welche weitestgehend mit jenen übereinstimmen, die man bei Koordination des reinen σ -Akzeptors H^+ erhält.

Eine mit π -Wechselwirkungen wahrscheinlich einhergehende, deutliche Schwächung und Verlängerung der C-NMn-Bindungen zu den Haftatomen (Abbildung 47), ähnlich wie sie beispielsweise im bereits erwähnten 1,1,3,3-Tetramethyl-2-phenyl-2-(2',6'-diphenyl-4'-pyrilyl)guanidinium-Kation (Abbildung 37) klar erkennbar ist, wird hier ebenfalls nicht gefunden.^[215]

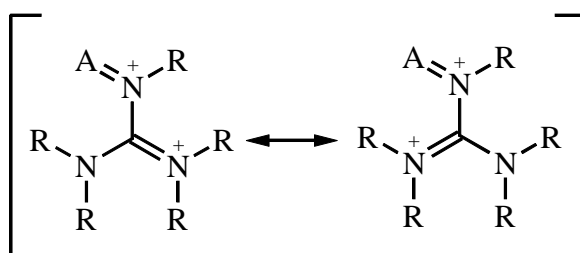


Abbildung 47. Resonanzstrukturen einer an einen π -Akzeptor A gebundenen Guanidin-Funktion.

Die eingenommene Konformation ist somit wahrscheinlich überwiegend durch die Minimierung sterischer Wechselwirkungen bestimmt, die Guanidingruppe fungiert als reiner σ -Donor.

Vergleicht man diese Struktur mit denen anderer bekannter Verbindungen, die einen N_2Cl_2 -Donorsatz an ein Mangan(II)-Kation koordiniert enthalten, so sind zwei Punkte bemerkenswert. Zum einen sind gemäß der Cambridge Structure Database^[226] erstaunlicherweise nur wenige Verbindungen formal gleicher Zusammensetzung strukturell charakterisiert.^[223,227-231] Zum anderen ist in allen diesen Verbindungen, die dabei verschiedenste N-Donorliganden (Benzotriazol, Bichinolin, Pyrazol, bpy, tmeda) enthalten, das Mangankation niemals tetraedrisch koordiniert. Es liegen in allen Fällen oligo- oder polymere, über Cl-Brücken verknüpfte Strukturen vor, was die hohe Tendenz des Mangan(II)-Kations zur Ausbildung von Cl-Brücken deutlich dokumentiert. Tabelle 9 gibt eine Übersicht der Komplexe - bei denen es sich, soweit untersucht, durchwegs um high spin-Verbindungen handelt - und wichtiger Strukturparameter.

Die Daten zeigen, daß die in **25** gefundenen Mn-N- und Mn-Cl-Abstände vergleichsweise sehr kurz sind. In den bislang bekannten Verbindungen werden nur mit nichtverbrückenden Chloroliganden ähnlich kurze Bindungslängen gefunden. Dies bestätigt nochmals die mononucleare Struktur von **25**. Ein Vergleich der Donorqualitäten der funktionellen Gruppen

anhand der Bindungslängen ist jedoch aufgrund der unterschiedlichen Koordinationszahlen nicht möglich.

Tabelle 9. Literaturbekannte, strukturell charakterisierte Beispiele oligo- oder polymerer Verbindungen, die einen N_2Cl_2 -Donorsatz an Mn(II) koordiniert enthalten und Vergleich wichtiger Bindungsparameter mit **25**.

Ligand	Komplex	Koordinationszahl	Mn-N (pm)	Mn-Cl (pm)
tmeda	$[\text{MnCl}_2(\text{tmeda})]_\infty$ ^[223]	6	236.0(2) 236.2(2)	253.6(1) 254.3(1) 260.0(1) 260.8(1)
tmeda	$[\text{Mn}_4(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_2(\text{tmeda})_4]$ ^[223]	6	228.9(3) 230.9(3) 232.7(3) 234.7(3)	234.9(1) ^[a] 244.3(1) 253.6(1) 253.7(1) 254.2(1) 254.2(1) 261.0(1)
Pyrazol	$[\text{MnCl}_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2]_\infty$ ^[227]	6	220.1(3)	259.2(2) 259.4(2)
Bichinolin	$[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2)_2]$ ^[228]	5	223.5(2) 224.6(2)	232.2(1) ^[a] 253.9(1) 254.3(1)
Benzotriazol	$[\text{MnCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3)_2]_\infty$ ^[229]	6	230.5(3)	255.9(1) 256.0(1)
bpy	$[\text{MnCl}_2\text{bpy}]_\infty$ ^[230]	6	225.8(3)	248.1(1) 266.2(1)
py	$[\text{MnCl}_2(\text{py})_2]_\infty$ ^[231]	6	224	256 257
10	25	4	211.6(5) 211.6(4)	233.2(2) ^[a] 232.0(2) ^[a]

[a] nichtverbrückender Chloroligand

Als Grund für die damit einzigartige Ausbildung diskreter, monomerer, tetraedrischer Addukte in **25** kommen grundsätzlich sowohl eine gegenüber den bislang eingesetzten Funktionen bessere Donorqualität der Guanidingruppe als auch eine erhöhte sterische Abschirmung und Verhinderung der Aggregation durch die relativ sperrige Peripherie der Guanidin-Funktionen in Betracht. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das Mangan(II)-Kation mit der Elektronenkonfiguration d^5 keinerlei Kristallfeld-Stabilisierungsenergie besitzt und somit eigentlich leicht zwischen verschiedenen Koordinationsformen wechseln kann, sind sterische Gründe wahrscheinlich von dominierender Bedeutung.^[38,230]

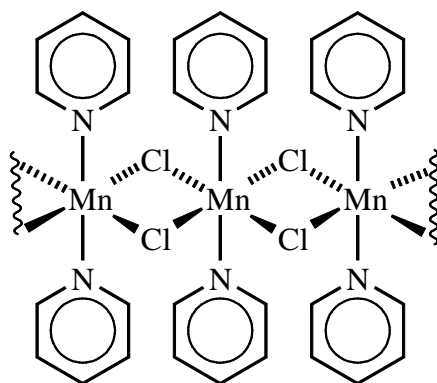
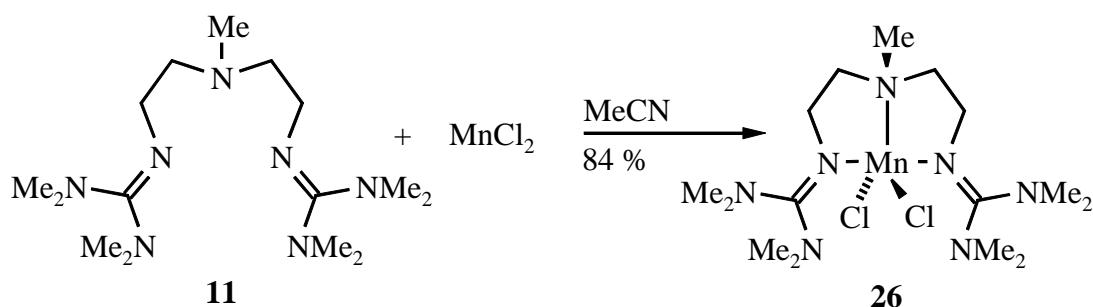


Abbildung 48. Struktur von $[\text{MnCl}_2\text{py}_2]_\infty$ ^[231] als Beispiel für den polymeren Aufbau der meisten bekannten Verbindungen, die einen N_2Cl_2 -Donorsatz an $\text{Mn}(\text{II})$ koordiniert enthalten.

4.3.3.2 Dichloro{methyldi(2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}mangan(II) **26** und Struktur im Kristall

Mit der Darstellung von Verbindung **25** war zwar die Fähigkeit mehrzähliger Guanidinliganden zur Koordination an Metallhalogenide bestätigt, die Hydrolyselabilität der Metall-Ligand-Bindung machte **25** jedoch für den Einsatz in wässrigen Systemen unbrauchbar. Zu prüfen war somit, ob durch höhere sterische Abschirmung des Metallzentrums und Einführung zusätzlicher Donorfunktionen die Hydrolyselabilität der Metall-Ligand-Bindung verringert werden könnte. Daher wurden die Untersuchungen auf dreizählige Liganden ausgedehnt.

Die Verbindung **26** wurde durch Umsetzung des Liganden **11** mit wasserfreiem MnCl_2 in guter Ausbeute von 84 % erhalten:



Schema 38. Darstellung von **26**.

26 erwies sich jedoch ebenfalls als instabil gegen Hydrolyse der Metall-Ligand-Bindung und zeigte bei Versuchen, wässrige Lösungen zu erhalten, dasselbe Verhalten wie **25**. Auch hier wurde die Ausfällung eines braunen, flockigen, in MeCN unlöslichen Niederschlags beobachtet, der nur in Säuren löslich war und bei dem es sich somit ebenfalls (vgl. 4.3.1) um ein basisches Metallat handelt. Demnach reicht die zusätzliche Einführung eines

Aminodonors und die durch das Ligandgerüst gegebene höhere Abschirmung des Metallzentrums nicht zu einer hinreichenden Stabilisierung der Metall-Ligand-Bindung gegen Hydrolyse aus.

Wiederum trat im EI-Massenspektrum das Signal eines MolekÜlions auf, weshalb eine molekulare Struktur postuliert wurde. Das magnetische Moment wurde zu $\mu = 5.7 \pm 0.1$ B.M. bestimmt und weist die Verbindung, wie schon bei **25** beschrieben, als high spin Komplex der Konfiguration d^5 aus. Der Wert liegt sehr nahe bei jenem von $\mu = 5.85$ B.M., der für die Verbindung $[\text{MnCl}_2(\text{Me}_5\text{dien})]$ ^[232,233] gefunden wurde.

Der molekulare Aufbau konnte durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt werden. Die Verbindung kristallisiert in Form farbloser Quader triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$ mit den Zellkonstanten $a = 912.6(1)$ pm, $b = 1052.4(1)$ pm, $c = 1252.8(2)$ pm, $\alpha = 68.570(7)^\circ$, $\beta = 83.747(7)^\circ$, $\gamma = 77.600(10)^\circ$ und $V = 1093.3(2) \times 10^{-30}$ m³ ($R = 0.0453$).

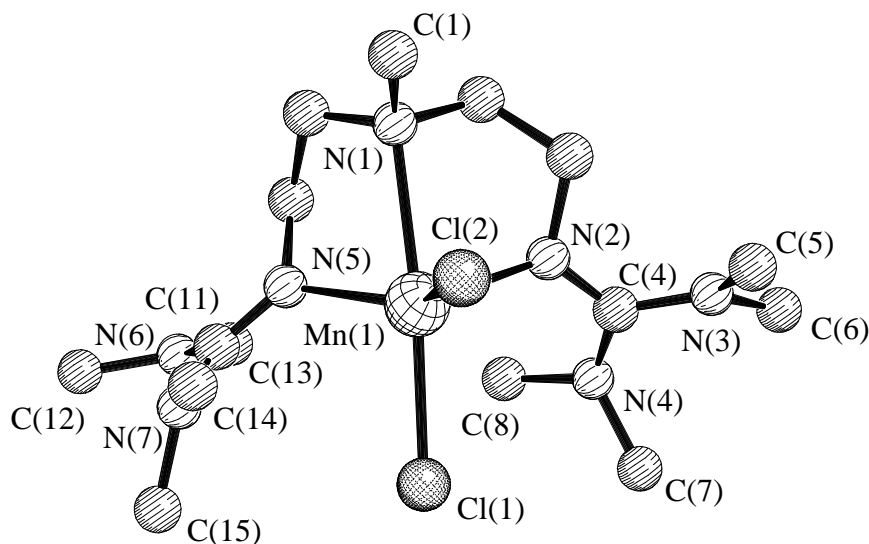


Abbildung 49. Struktur von **26** im Kristall.

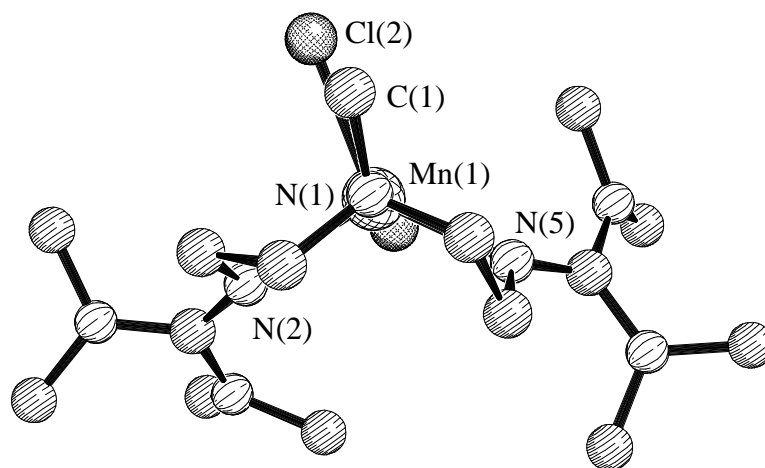


Abbildung 50. Blick entlang des Vektors N(1)-Mn(1) von **26**.

Tabelle 10. Ausgewählte Atomabstände (pm), Bindungs- und Torsionswinkel sowie Summen von Umgebungswinkeln (°) in **26**.

Mn(1)-Cl(1)	244.9(1)	Mn(1)-N(5)	218.4(3)
Mn(1)-Cl(2)	240.0(1)	C(4)-N(2)	130.5(5)
Mn(1)-N(1)	248.4(3)	C(4)-N(3)	136.6(5)
Mn(1)-N(2)	217.8(3)	C(4)-N(4)	136.4(5)
Cl(1)-Mn(1)-Cl(2)	100.53(4)	Cl(2)-Mn(1)-N(2)	102.32(9)
Cl(1)-Mn(1)-N(1)	169.61(8)	Cl(2)-Mn(1)-N(5)	133.57(9)
Cl(1)-Mn(1)-N(2)	103.64(8)	N(1)-Mn(1)-N(2)	76.37(10)
Cl(1)-Mn(1)-N(5)	96.60(8)	N(1)-Mn(1)-N(5)	74.34(11)
Cl(2)-Mn(1)-N(1)	89.54(8)	N(2)-Mn(1)-N(5)	115.00(12)
C(1)-N(1)-Mn(1)-Cl(2)	10.7(3)	$\Sigma(\angle) \text{ N}(2)$	356.6
Mn(1)-N(5)-C(11)-N(7)	40.2(5)	$\Sigma(\angle) \text{ N}(5)$	359.1
C(13)-N(6)-C(11)-N(5)	36.2(6)	$\Sigma(\angle) \text{ C}(4)$	359.9
		$\Sigma(\angle) \text{ C}(11)$	359.9

Das Zentralatom ist darin verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert. Die Guanidingruppen mit den Haftatomen N(2), N(5) und Cl(2) sind dabei äquatorial, Cl(1) und die tertiäre Aminogruppe um N(1) axial angeordnet. Im Einklang mit dieser Beschreibung ist die axiale Mn(1)-Cl(1)-Bindung 4.9 pm länger als die äquatoriale. Wesentlich deutlicher ist der Unterschied noch in den Mn-N-Bindungen: Das axiale Stickstoffatom N(1) weist mit 248.4 pm einen um 30 pm größeren Abstand zum Zentralatom auf als beiden Guanidin-Stickstoffatome N(2) und N(5) (Mittelwert Mn(1)-N(2,5): 218.1 pm).

Das Mn-Atom ist um 39 pm^[234] aus der äquatorialen N₂Cl-Ebene in Richtung des axialen Cl-Atoms verschoben, liegt jedoch genau innerhalb der Ebene Cl(1)Cl(2)N(1). Aufgrund sterischer Erfordernisse durch die Aufweitung der Koordinationssphäre auf die Koordinationszahl 5 sind sowohl die Mn-Cl- als auch die Mn-N(Guanidin)-Abstände deutlich größer als in der tetraedrischen Struktur von **25**.

Der Winkel Cl(1)-Mn(1)-N(1) von 169.61(8)° zeigt, daß die axialen Liganden nicht genau linear um das Manganatom angeordnet sind. Die äquatorialen N-Mn-Cl-Winkel sind mit 102.32 (9) und 133.57 (9) pm deutlich voneinander verschieden, der dritte äquatoriale Winkel N(2)-Mn(1)-N(5) weicht hingegen mit 115.00(12)° nur relativ wenig vom idealen Wert 120° ab. Da überdies C(1) und Cl(2) gemäß einem Torsionswinkel C(1)-N(1)-Mn(1)-Cl(2) von 10.7(3)° gestaffelt zueinander stehen, resultiert diese Verzerrung möglicherweise

aus der Vermeidung ekliptischer Wechselwirkungen zwischen dem äquatorialen Cl-Atom und der Methylgruppe an N(1).

Die Guanidin-Funktionen zeigen im wesentlichen dieselben strukturellen Merkmale, welche schon bei der Untersuchung von **25** gefunden wurden. Alle Stickstoffatome sowie die zentralen Kohlenstoffatome der beiden Guanidin-Funktionen sind mit Summen der Umgebungswinkel zwischen 355.9 und 360.0° leicht pyramidal bis ideal planar koordiniert. Die Verdrillungen der Dimethylaminogruppen sowie der Ebenen um die Imin-Stickstoffatome gegen die zentrale Guanidineinheit liegen im bekannten Bereich um etwa 40° (wiederum anhand der entsprechenden Torsionswinkel abgeschätzt), womit ein weiterer Beleg für die starken sterischen Wechselwirkungen innerhalb der Donorfunktionen vorliegt.

In beiden Guanidingruppen sind die C-NMn-Bindungen zu den Haftatomen untereinander von nahezu gleicher Länge, im Durchschnitt 130.9 pm. Damit sind sie signifikant kürzer als die vier C-NMe₂-Bindungen zu den peripheren Dimethylaminogruppen mit durchschnittlich 136.8 pm. Diese Unterschiede zwischen den Bindungslängen innerhalb der Funktion wurden bereits bei der Struktur von **25** festgestellt und machen auch hier einen π -Wechselwirkungsanteil in der Mn-N(Guanidin)-Bindung unwahrscheinlich.

Ein Vergleich mit den entsprechenden C-N-Abständen innerhalb der Guanidin-Funktionen von **1** \times 2HCl zeigt, daß eine Protonierung (entsprechend einer Koordination des reinen σ -Akzeptors H⁺) zu einer vollständigen Äquivalenz aller drei zentralen C-N-Bindungen führt, während in **25** und **26** durch Koordination an das Metall-Kation lediglich eine Annäherung in den Bindungslängen auftritt.

Tabelle 11. Durchschnittswerte der zentralen C-N-Abstände (pm) in den Guanidin-Funktionen von **1** \times 2HCl, **25** und **26**.

	1 \times 2HCl	25	26	erwartet für C(sp ²)[⁶⁹]
C=N (pm)	133.9	131.3	130.9	128
C-N (pm)	133.9	135.7	136.8	138

Die Signifikanz dieser Differenzen wird auch im Vergleich mit den Strukturdaten von Komplexen nicht vollständig substituierter, offenkettiger Guanidine bestätigt. In diesen tritt, wie Tabelle 12 zeigt, nach Koordination ebenfalls keine vollständige Äquivalenz der zentralen C-N-Bindungslängen auf:

Tabelle 12. Bekannte Komplexe nicht vollständig substituierter, offenkettiger Guanidine und zentrale C-N-Abstände (pm) in den Guanidin-Funktionen. Wenn mehr als eine Guanidin-Funktion im Molekül vorhanden ist, sind deren Daten nebenan gestellt.

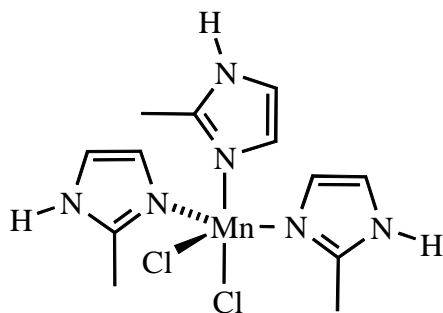
Verbindung	C=N (pm)		C-N (pm)	
[Co(DMG)(NH ₃) ₅] ₂ (S ₂ O ₆) ₃ ^[115]	130.8(5)		135.5(5) 133.8(4)	
[Pt(dien)(DMG)](CF ₃ SO ₃) ₃ ^[115]	131.1(1)	130(1)[a]	139.4(8) 133(1)	136.8(8)[a] 134(1)[a]
<i>trans</i> -[PtI ₂ (HNEt ₂){(HN=C(NEt ₂) ₂)}] ^[120]	132(1)			136(1) 135(2)
[CoCl ₂ {PhN=C(NHPh) ₂ }] ₂ ^[121]	131.2(8)	129.5(8)	134.2(8) 138.4(8)	137.5(8) 136.1(8)
[Ag{PhN=C(NHPh) ₂ }] ₂ (SO ₃ CF ₃) ^[121]	132(1)	129(1)	136(1) 136(1)	136(1) 135(1)
[Au(TMG) ₂][AuBr ₂] ^[122]	130(2)	134(2)	139(2) 133(2)	133(2) 138(2)
[Au(PPh ₃)(TMG)](SO ₃ CF ₃) ^[122]	127(1)		132(1) 138(1)	

[a] Daten der Guanidin-Funktion des zweiten, pseudosymmetrischen Moleküls, das in der asymmetrischen Einheit gefunden wurde.

Die aus den in Tabelle 12 aufgeführten Daten berechneten Mittelwerte von 131 pm für die C-N-Doppelbindung und 136 pm für die C-N-Einfachbindung in koordinierten Guanidin-Funktionen stimmen gut mit den Werten in **25** und **26** überein. Dies zeigt auch, daß die strukturellen Veränderungen innerhalb der komplexierten Guanidin-Funktion nur wenig von Alky- oder Aryl-Substituenten beeinflußt werden.

Die mononucleare, molekulare, trigonal-bipyramidale Struktur von **26** entspricht derjenigen, welche für die analoge Dimethylaminoverbindung [MnCl₂(Me₅dien)]^[232,233] aus spektroskopischen Daten, Leitfähigkeits- und Suszeptibilitätsmessungen postuliert wurde. Auch die Luftempfindlichkeit ist beiden Verbindungen gemein. Ein direkter struktureller Vergleich ist jedoch nicht möglich.

Eine Recherche in der Cambridge Structure Database^[226] ergab als einzige kristallstrukturanalytisch charakterisierte Verbindung mit dem allgemeinen Strukturelement MnCl₂N₃, bei der nicht mindestens ein N-Donoratom von einem Pyridin-Liganden stammt, den high spin-Komplex Dichlorotris(2-methylimidazol)mangan(II) [MnCl₂(C₄H₆N₂)₃]^[235]

Abbildung 51. Dichlorotris(2-methylimidazol)mangan(II).^[235]Tabelle 13. Vergleich wichtiger Bindungslängen (pm) von Dichlorotris(2-methylimidazol)mangan(II) $[\text{MnCl}_2(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_3]$ ^[235] und **26**.

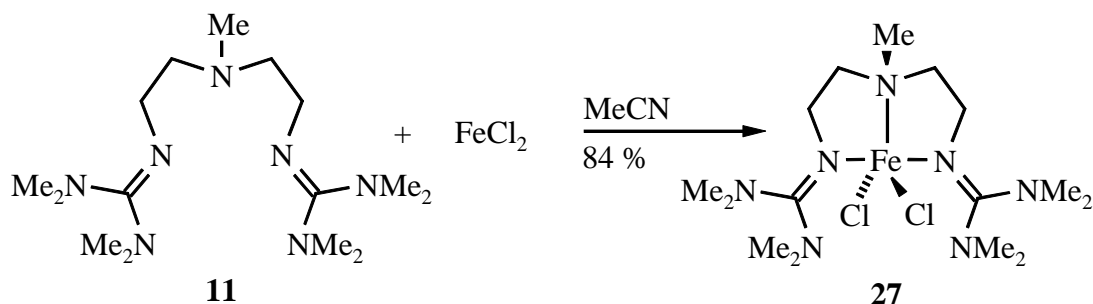
Verbindung	Mn-Cl _{äq} (pm)	Mn-Cl _{ax} (pm)	Mn-N _{äq} (pm)	Mn-N _{ax} (pm)
$[\text{MnCl}_2(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_3]$ ^[235]	239.2(1)	252.5(1)	219.4(4) 219.6(3)	224.9(4)
26	240.0(1)	244.9(1)	217.8(3) 218.4(3)	248.4(3)

Auch darin liegt eine verzerrte trigonale Bipyramide mit einem axialen und einem äquatorialen Cl-Atom vor, obwohl in Abwesenheit eines Chelatgerüsts die Konformation nur geringfügig durch sterische Hinderung beeinflusst ist. Die äquatoriale Mn-Cl-Bindung ist mit 239.2 (1) pm genauso lang wie in **26**, die dagegen etwas stärkere Verlängerung der axialen Mn-Cl-Bindung auf 252.5(1) pm wird auf Einflüsse von Wasserstoffbrücken zurückgeführt. Die beiden äquatorialen Mn-N-Bindungen sind nahezu gleich lang - im Mittel 219.5 pm - und damit nur geringfügig länger als in **26**. Der auffälligste Unterschied zwischen beiden Strukturen liegt in der Mn-N_{ax}-Bindungslänge: Diese ist in $[\text{MnCl}_2(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_3]$ mit 224.9(4) pm nur wenig länger als die äquatorialen Mn-N-Abstände und somit deutlich kürzer als Mn-N_{ax} in **26** mit 248.4(3) pm. Als Gründe für diese Differenz sind sowohl Unterschiede in den Qualitäten der Ligand-Donorfunktionen als auch sterische Faktoren (in **26** sind die Donorgruppen in ein Chelatgerüst eingebunden!) denkbar.

Unterstellt man, daß in **26** die Einflüsse sterischer Spannung durch das Chelatgerüst äquatorial und axial gleichermaßen wirksam sind, so ist aufgrund der Mn-N-Abstände zu schließen, daß die Guanidingruppe gegenüber der 2-Methylimidazol- und deutlicher noch gegenüber der Aminofunktion Vorteile in der Donorqualität besitzt.

4.3.3.3 Dichloro{methyl-di(2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}eisen(II) **27**

Um zu prüfen, ob die analogen Eisen(II)-Komplexe stabiler als die Manganverbindungen gegen Hydrolyse sind, wurde durch Umsetzung von Ligand **11** mit FeCl_2 die Verbindung **27** dargestellt.



Schema 39. Darstellung von **27**.

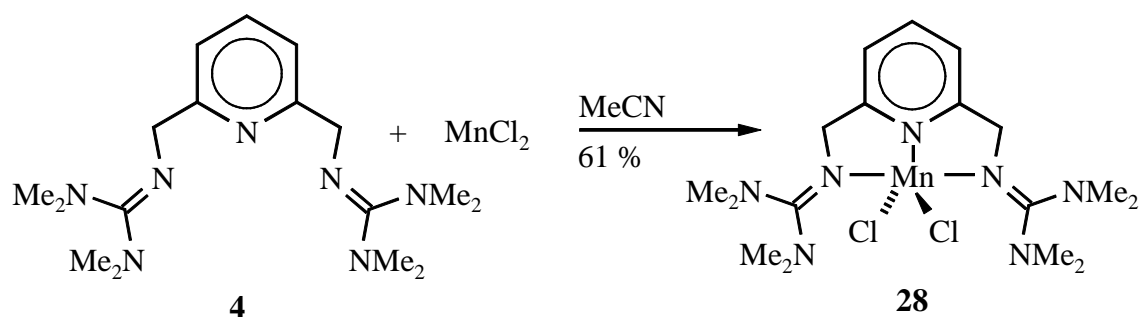
27 wurde in einer Ausbeute von 84 % erhalten. Die Zusammensetzung der Verbindung ist elementaranalytisch gesichert, die Strukturzuordnung wurde durch Vergleich mit dem IR-Spektrum von **26** getroffen. Beide Spektren sind bezüglich Lage, Form und Intensität der Banden nahezu gleich und unterschieden sich nur durch die im Fall von **27** deutlicher aufgespaltene $\text{C}=\text{N}$ -Schwingungsbande. Zusätzlich bestätigt wird der angenommene molekulare Charakter durch das Auftreten eines Molekülions im EI-Massenspektrum.

Der Komplex besitzt ein magnetisches Moment von $\mu = 5.4 \pm 0.1$ B.M. Dieses differiert zwar vom theoretisch für ein high spin d^6 -Ion berechneten spin-only-Wert von 4.90 B.M., liegt jedoch im Bereich von 5.10-5.70 B.M. der üblicherweise bei high spin Eisen(II)-Komplexen experimentell gefundenen Werte.^[214] Auch das magnetische Moment der vergleichbaren Verbindung $[\text{FeCl}_2(\text{Me}_5\text{dien})]$ ^[232,233] ist mit $\mu = 5.20$ B.M. von derselben Größenordnung.

Auch **27** zersetzt sich beim Versuch der Lösung in Wasser unter Metallat-Ausfällung. Die Luftempfindlichkeit der Eisen-Verbindung **27** ist sogar noch etwas größer als die der Mangan-Verbindung **26**, in Analogie zu den Verhältnissen bei den entsprechenden Me_5dien -Komplexen.^[232] Damit ist auch mit Eisen(II) als zentralem Kation keine Hydrolyseresistenz der Metall-Ligand-Bindung von Oligoguanidinen gegeben.

4.3.3.4 Dichloro{2,6-di(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)methyl)pyridin}mangan(II) **28** und Struktur im Kristall

Unter Verwendung von Ligand **4** sollte nun geprüft werden, ob mit einer Pyridindonoreinheit anstelle einer tertiären Aminogruppe im Molekül Komplexe mit hydrolysestabiler Metall-Stickstoff-Bindung erhalten werden können. Dazu wurde Ligand **4** mit MnCl_2 zur Verbindung **28** umgesetzt:



Schema 40. Darstellung von **28**.

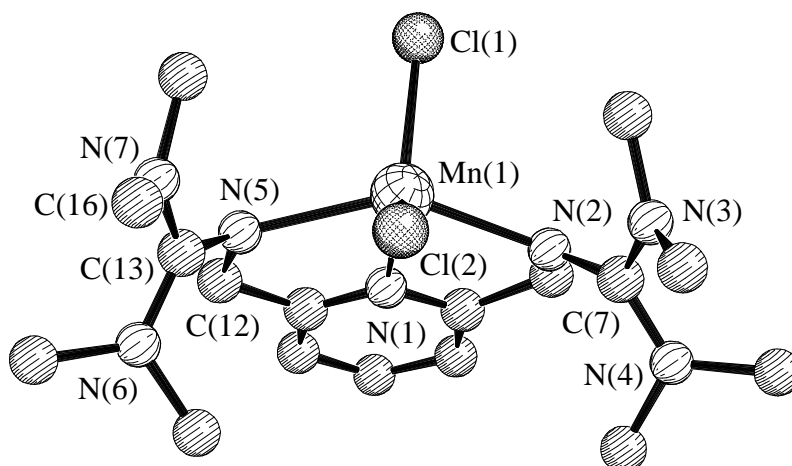
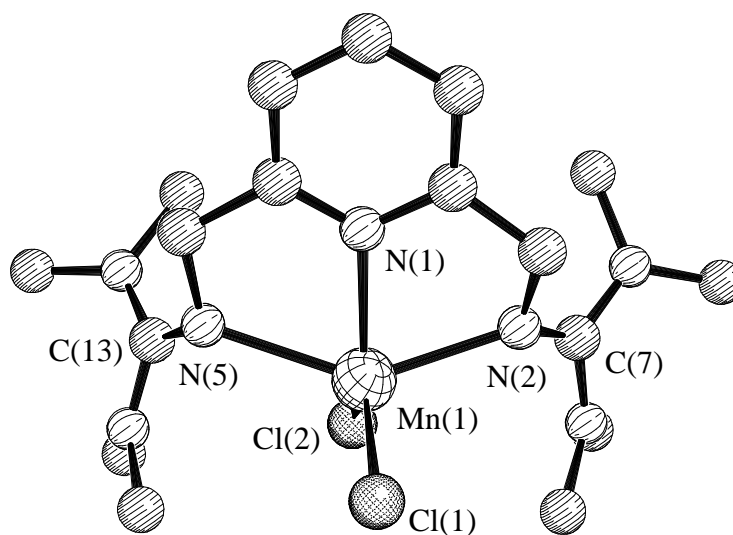
28 wurde in 61 % Ausbeute erhalten. Im EI-Massenspektrum tritt kein Molekülion auf, dem schwersten Fragment kann die Zusammensetzung $[M^+ - \text{Cl}]$ zugeordnet werden. Wie die übrigen, bislang vorgestellten Verbindungen ist auch **28** mit einem magnetischen Moment von $\mu = 6.0 \pm 0.1$ B.M. ein high spin-Komplex.

Hinsichtlich der Empfindlichkeit gegenüber Luft und Wasser unterscheidet sich jedoch **28** nicht von den anderen beschriebenen Guanidinkomplexen. Wie bei diesen führte der Versuch einer Lösung in Wasser zu Zersetzung unter Metallatfällung.

Daß **28** tatsächlich die abgebildete molekulare Struktur hat und nicht ionisch vorliegt, wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt. Die Verbindung kristallisiert in Form farbloser Quader monoklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$ mit den Zellkonstanten $a = 845.1(3)$ pm, $b = 1008.7(5)$ pm, $c = 1423.9(8)$ pm, $\alpha = 76.98(4)^\circ$, $\beta = 85.23(4)^\circ$, $\gamma = 76.40(2)^\circ$ und $V = 1148.9(9) \times 10^{-30} \text{ m}^3$ ($R = 0.1181$).

Tabelle 14. Ausgewählte Torsions- sowie Summen von Umgebungswinkeln ($^\circ$) in **28**.

C(1)-N(1)-Mn(1)-Cl(1)	92.9(4)	$\Sigma(\angle) \text{ N(1)}$	359.7
C(12)-N(5)-C(13)-N(6)	33.0(8)	$\Sigma(\angle) \text{ N(2)}$	357.7
C(16)-N(7)-C(13)-N(6)	35.8(8)	$\Sigma(\angle) \text{ N(5)}$	351.9
		$\Sigma(\angle) \text{ C(7)}$	360.0
		$\Sigma(\angle) \text{ C(13)}$	360.0

Abbildung 52. Struktur von **28** im Kristall.Abbildung 53. Blick entlang der angenäherten Spiegelebene von **28** im Kristall.Tabelle 15. Ausgewählte Atomabstände (pm) und Bindungswinkel (°) in **28**.

Mn(1)-Cl(1)	241.3(2)	Mn(1)-N(5)	232.9(5)
Mn(1)-Cl(2)	238.6(2)	C(7)-N(2)	132.5(7)
Mn(1)-N(1)	222.6(5)	C(7)-N(3)	137.3(8)
Mn(1)-N(2)	225.2(5)	C(7)-N(4)	137.1(8)
Cl(1)-Mn(1)-Cl(2)	123.28(8)	Cl(2)-Mn(1)-N(2)	98.11(13)
Cl(1)-Mn(1)-N(1)	105.92(13)	Cl(2)-Mn(1)-N(5)	91.86(13)
Cl(1)-Mn(1)-N(2)	98.72(14)	N(1)-Mn(1)-N(2)	74.13(18)
Cl(1)-Mn(1)-N(5)	105.32(13)	N(1)-Mn(1)-N(5)	72.42(17)
Cl(2)-Mn(1)-N(1)	130.78(13)	N(2)-Mn(1)-N(5)	142.95(19)

Im Festkörper liegt danach eine näherungsweise C_3 -symmetrische Struktur mit dem Manganatom als Zentrum einer verzerrten quadratischen Pyramide vor, wobei die apicale Position von Cl(1) eingenommen wird. Die Winkel zwischen gegenüberliegenden Basalatomen $\text{Cl}(2)\text{-Mn}(1)\text{-N}(1) = 130.78(13)^\circ$ und $\text{N}(2)\text{-Mn}(1)\text{-N}(5) = 142.95(19)^\circ$ weichen dabei signifikant vom idealen Wert von 151.91° für regelmäßige quadratisch-pyramidale Koordination ab. Auch die vier Winkel zwischen benachbarten Basalatomen liegen relativ stark gestreut um den Idealwert von 86.6° , ihr Durchschnitt von 84.1° kommt diesem Optimum jedoch relativ nahe. Gleiches gilt für die vier Apex-Basiswinkel, von denen nur zwei, $\text{Cl}(1)\text{-Mn}(1)\text{-N}(1) = 105.92(13)^\circ$ und $\text{Cl}(1)\text{-Mn}(1)\text{-N}(5) = 105.32(13)^\circ$, nahe am Idealwert 104.1° liegen, während die beiden übrigen, $\text{Cl}(1)\text{-Mn}(1)\text{-Cl}(2) = 123.28(8)^\circ$ und $\text{Cl}(1)\text{-Mn}(1)\text{-N}(2) = 98.72(14)^\circ$, relativ deutlich von diesem abweichen. Auch für die vier Apex-Basiswinkel liegt jedoch der Durchschnittswert von 108.3° sehr nahe am Optimum und bestätigt somit die gewählte Beschreibung der Struktur als quadratisch-pyramidal.

Die bei $123.28(8)^\circ$ relativ starke Abweichung des Winkels $\text{Cl}(1)\text{-Mn}(1)\text{-Cl}(2)$ vom Idealwert 104.1° ist dabei vermutlich auf die Abstoßung $\text{Cl}(1)\text{-Cl}(2)$ zurückzuführen, die übrigen Winkelverzerrungen sind wahrscheinlich durch die Rigidität des Ligandgerüsts verursacht. Das Mn-Atom liegt dabei genau in der Ebene $\text{Cl}(1)\text{Cl}(2)\text{N}(1)$, die, wie der Torsionswinkel $\text{C}(1)\text{-N}(1)\text{-Mn}(1)\text{-Cl}(1)$ von $92.9(4)^\circ$ zeigt, fast genau senkrecht auf der Ebene des planaren, unverzerrten Aromaten steht. Das Manganatom liegt 77 pm über der nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Ebene^[234] durch die vier Basalatome N(1), N(2), N(5) und Cl(2). Auch dieser Wert weicht deutlich von 48 pm ab, die für regelmäßige quadratisch-pyramidale Koordination erwartet werden.^[236]

Die Mn-Cl-Abstände liegen mit 238.6(2) und 241.3(2) pm in der von **25** und **26** bekannten Größenordnung, wobei die apicale Bindung $\text{Mn}(1)\text{-Cl}(1)$ geringfügig länger ist. Bemerkenswert ist hier, daß die mit 222.6(5) pm kürzeste Mn-N-Bindung zum Pyridin-Stickstoffatom N(1) ausgebildet wird. Zwar ist mit $\text{Mn}(1)\text{-N}(2) = 225.2(5)$ pm eine der beiden Mn-N(Guanidin)-Bindungen fast genauso lang, die andere ist mit $\text{Mn}(1)\text{-N}(5) = 232.9(5)$ pm jedoch deutlich länger. Der Grund für diese Differenz dürfte allerdings weniger in der unterschiedlichen Donorqualität der funktionellen Gruppen als vielmehr in der durch Einbau des aromatischen Ringes erhöhten Spannung im Chelatgerüst liegen.

Die Strukturen der Guanidingruppen unterscheiden sich nicht signifikant von denen in den bereits diskutierten Komplexen. Wiederum sind beide C-NMn-Bindungen zu den Haftatomen mit durchschnittlich 132.5 pm deutlich kürzer als die vier C-NMe_2 -Bindungen zu den Peripheriegruppen (Mittelwert: 136.9 pm). Auch hier sind Stickstoffatome der Guanidingruppen sowie die zentralen Kohlenstoffatome leicht pyramidal bis ideal trigonal-planar koordiniert und die Substituentenebenen zur Minimierung sterischer Abstoßung gegen die zentralen CN_3 -Ebenen propellerartig um etwa $30\text{-}40^\circ$ verdrillt. Wie schon in **25** und **26** ist

auch hier das Vorliegen von π -Wechselwirkungen in der Mn-N(Guanidin)-Bindung aufgrund der Bindungslängen in den Guanidin-Donorfunktionen sehr unwahrscheinlich.

Eine Recherche in der Cambridge Structure Database^[226] ergab drei Verbindungen mit potentiell vergleichbarem Strukturelement N_3MnCl_2 :^[236-238]

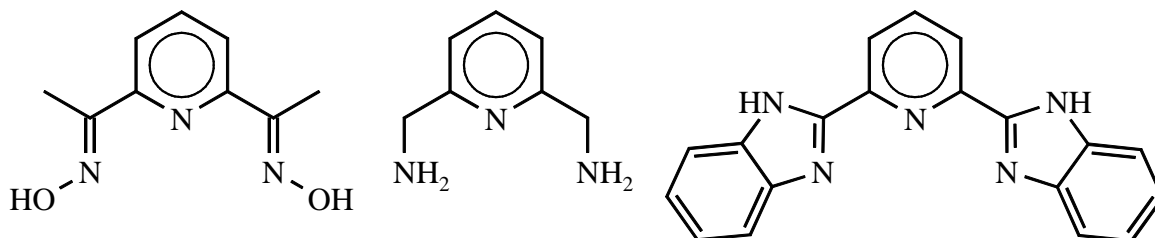


Abbildung 54. Liganden der mit **28** prinzipiell vergleichbaren Mangan-Komplexe.

Das Addukt des 2,6-Diacetylpyridindioxims an MnCl_2 liegt jedoch im Festkörper als helicales, Chloro-verbrücktes Polymer mit pentagonal-bipyramidal koordiniertem Manganatom vor. Darin sind die drei Mn-N-Bindungen untereinander sehr ähnlich (233.0-238.6 pm) und - auch aufgrund der aufgeweiteten Koordinationssphäre - deutlich länger als in **28**.^[237]

Eine Strukturanalyse des BAMP-Addukts existiert nur mit zwei koordinierten Ligandmolekülen. Da das Zentralatom in diesem Fall kationisch und in verzerrt oktaedrischer Koordination vorliegt, sind strukturelle Vergleiche nur eingeschränkt möglich. Für die Bindungslängen Mn-N gelten jedoch offenbar ähnliche Tendenzen wie in **28**. Auch in $[\text{Mn}(\text{BAMP})_2]\text{Cl}_2$ ist die Bindung des Mangans an das Pyridin-Stickstoffatom mit 221.8 pm am kürzesten, jedoch sind beide Bindungen zu den Amino-Stickstoffatomen untereinander nahezu gleich lang (229.4 und 228.6 pm).^[238]

Der beste Vergleich von **28** ist mit der Struktur des Addukts von 2,6-Bis(benzimidazol-2'-yl)pyridin an MnCl_2 möglich (Tabelle 16). Auch bei einer Umsetzung von MnCl_2 mit 2 und 3 Äquivalenten dieses Liganden wird hierbei ein mononucleares Addukt mit nur einem koordinierten Ligandmolekül erhalten. Mit Salzen nichtkoordinierender Anionen entsteht jedoch auch hier ein Komplex mit zwei koordinierten Liganden.^[239]

Die ermittelte Struktur ist ebenfalls eine verzerrte quadratische Pyramide mit ähnlichen Abweichungen von apicalen und basalen Standardwinkeln wie in **28**. Das Manganatom ist um 62 pm aus der kleinsten Quadrate-Ebene durch die Basalatome E_{bas} in axialer Richtung verschoben, deutlich weniger als in **28**. Die Mn-Cl-Bindungslängen sind mit 234.0(1) und 238.5(2) pm von vergleichbarer Größenordnung wie jene in **28**. Der Abstand Mn-N(Pyridin) ist jedoch mit 227.6(3) pm etwas größer als die beiden Mn-N(Benzimidazol)-Bindungslängen mit 222.9(3) und 225.8(3) pm. Damit liegt ein deutlicher Unterschied zu den Verhältnissen der entsprechenden Bindungslängen **28** vor. Zu beachten ist hierbei allerdings, daß ein durchgehend konjugiertes System mit ausschließlich koplanaren Ringen

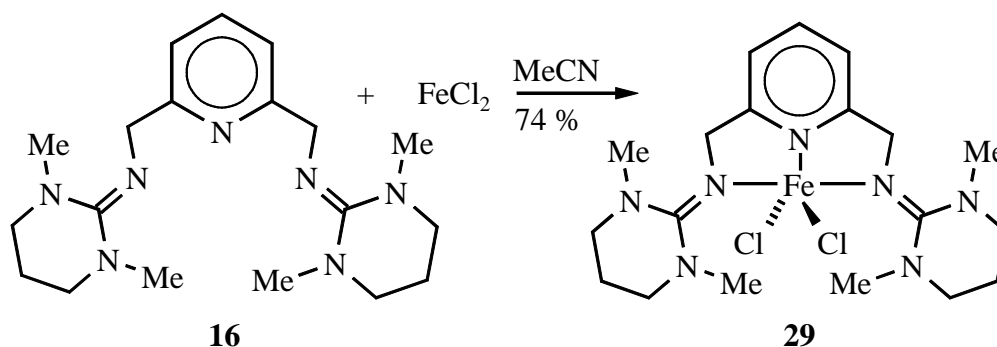
und deutlichen geometrischen Unterschieden im Chelatgerüst vorliegt, so daß ein direkter Vergleich der Donorqualitäten nicht möglich ist.^[236]

Tabelle 16. Vergleich ausgewählter Strukturdaten von **28** und 2,6-Bis(benzimidazol-2'-yl)-pyridindichloromangan(II).

	28	2,6-Bis(benzimidazol-2'-yl)-pyridindichloromangan(II)
Mn-N(Pyridin) (pm)	222.6(5)	227.6(3)
Mn-N(anderer N-Donor) (pm)	225.2(5), 232.9(9)	222.9(3), 225.8(3)
Mn-Cl _{apic} (pm)	241.3(2)	238.5(2)
Mn-Cl _{bas} (pm)	238.6(2)	234.0(1)
d(Mn-E _{bas}) (pm)	77	62

4.3.3.5 Dichloro{2,6-di(*N,N'*-dimethylhexahydropyrimidinimino)methyl}pyridin}eisen(II) **29** und Struktur im Kristall

Mit **16** wurde auch ein Ligand eingesetzt, bei dem durch die Einbindung der Guanidin-Funktion in ein Ringsystem eine weniger starke Verdrillung und damit eine verbesserte Donorfähigkeit sowie die Erleichterung der Ausbildung von π -Wechselwirkungen gegeben sein sollte. Überdies war durch die größere sterische Abschirmung eventuell eine höhere Stabilität gegen Oxidation des Komplexes und Hydrolyse der Metall-Stickstoffbindung erwartet worden. Die Umsetzung von Ligand **16** mit FeCl₂ ergab die Verbindung **29** in 74 % Ausbeute:



Schema 41. Darstellung von **29**.

Verunreinigungen durch teilweise hydratisiertes/oxidiertes FeCl₂-Edukt wurden durch Extraktion des Produktes mit einem Überschuß absolutem THF entfernt. Das IR-Spektrum ähnelt in Lage, Form und Intensität der Banden stark demjenigen den Mn-Verbindung **28**. Das Auftreten eines Moleküliions im EI-MS weist hier ebenfalls auf eine molekulare

Struktur hin. Das magnetische Moment wurde zu $\mu = 5.3 \pm 0.1$ B.M. bestimmt und liegt wiederum im erwarteten Bereich für d^6 high spin-Eisen(II)-Komplexe.

Die Verbindung war im Festkörper nicht beständiger gegenüber Luft als die anderen beschriebenen Guanidinkomplexe. Bei Versuchen, wässrige Lösungen zu erhalten, kam es ebenfalls zu Zersetzung unter Metallatfällung.

Der molekulare Aufbau wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt. **29** kristallisiert in Form orangefarbener, quadratischer Plättchen triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$ mit den Zellkonstanten $a = 876.2(3)$ pm, $b = 941.6(2)$ pm, $c = 1444.8(2)$ pm, $\alpha = 81.690(16)^\circ$, $\beta = 81.89(2)^\circ$, $\gamma = 74.034(8)^\circ$ und $V = 1127.4(4) \times 10^{-30}$ m³ ($R = 0.0441$).

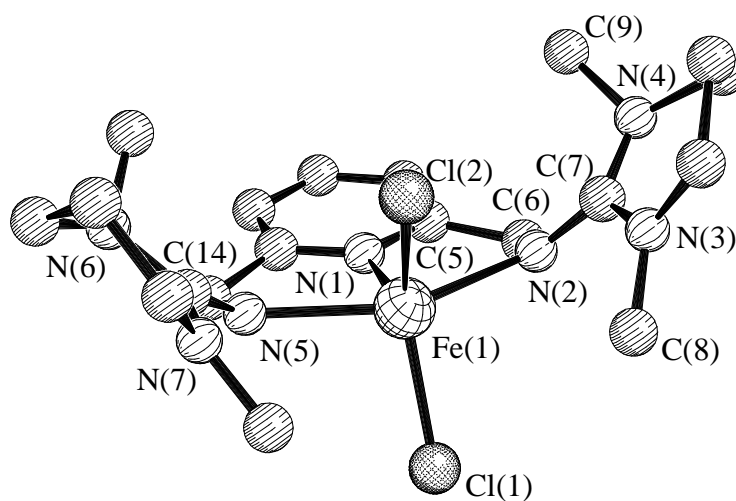


Abbildung 55. Struktur von **29** im Kristall.

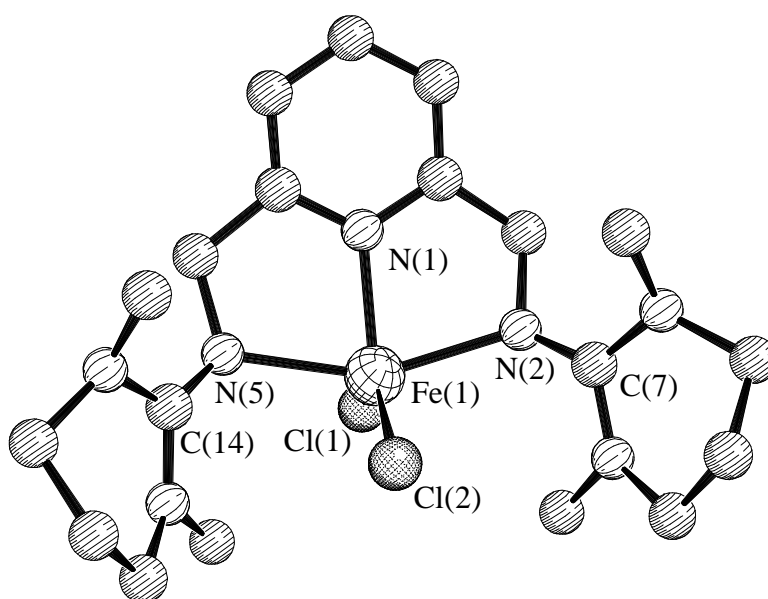


Abbildung 56. Blick entlang der angenäherten Spiegelebene von **29** im Kristall.

Tabelle 17. Ausgewählte Bindungslängen (pm), Bindungs- und Torsionswinkel sowie Summen von Umgebungswinkeln (°) in **29**.

Fe(1)-Cl(1)	232.8(1)	Fe(1)-N(5)	221.5(3)
Fe(1)-Cl(2)	236.8(1)	C(7)-N(2)	131.3(4)
Fe(1)-N(1)	208.9(3)	C(7)-N(3)	134.9(4)
Fe(1)-N(2)	218.6(3)	C(7)-N(4)	136.4(4)
Cl(1)-Fe(1)-Cl(2)	137.28(4)	Cl(2)-Fe(1)-N(2)	92.69(8)
Cl(1)-Fe(1)-N(1)	105.60(8)	Cl(2)-Fe(1)-N(5)	89.93(8)
Cl(1)-Fe(1)-N(2)	97.97(9)	N(1)-Fe(1)-N(2)	77.34(10)
Cl(1)-Fe(1)-N(5)	98.92(8)	N(1)-Fe(1)-N(5)	76.64(10)
Cl(2)-Fe(1)-N(1)	117.10(8)	N(2)-Fe(1)-N(5)	151.95(10)
$\Sigma(\angle) \text{ N}(1)$	360.0	Cl(2)-Fe(1)-N(1)-C(5)	91.8(3)
$\Sigma(\angle) \text{ N}(2)$	355.1	C(8)-N(3)-C(7)-N(2)	10.8 (5)
$\Sigma(\angle) \text{ N}(3)$	359.1	C(9)-N(4)-C(7)-N(2)	46.6 (5)
$\Sigma(\angle) \text{ N}(4)$	349.4		
$\Sigma(\angle) \text{ N}(5)$	355.4		
$\Sigma(\angle) \text{ C}(7)$	359.8		
$\Sigma(\angle) \text{ C}(13)$	360.0		

29 hat demnach im Festkörper eine näherungsweise C_S -symmetrische Struktur mit dem Eisenatom als verzerrt quadratisch-pyramidal umgebenen Zentrum und dem Chloroliganden Cl(2) in apicaler Position. Das Fe-Atom liegt dabei genau in der Ebene Cl(1)Cl(2)N(1), die gemäß dem Torsionswinkel Cl(2)-Fe(1)-N(1)-C(5) = 91.8(3)° senkrecht auf der Ebene des planaren, unverzerrten Aromaten steht. Aus der nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten^[234] Ebene der vier Basalatome N(1), N(2), N(5) und Cl(1) ist das Fe-Atom um 76 pm in axialer Richtung verschoben, deutlich stärker als in regulären quadratischen Pyramiden (48 pm).

Einer der beiden Winkel zwischen den gegenüberliegenden Basalatomen, N(2)-Fe(1)-N(5), liegt mit 151.95(1)° nahe am Wert von 151.91° für ideale quadratisch-pyramidale Koordination, während der andere, N(1)-Fe(1)-Cl(1), mit nur 105.60(8)° deutlich davon abweicht. Auch die vier Winkel zwischen benachbarten Basalatomen liegen relativ stark gestreut (76.64(10)-98.92(8)°) um den idealen Wert von 86.6°, ihr Durchschnitt von 87.7° kommt diesem jedoch sehr nahe. Gleiches gilt für die vier Apex-Basiswinkel, die im Be-

reich von $89.93(8)$ - $137.28(4)^\circ$ liegen, deren Durchschnittswert von 109.3° jedoch ebenfalls recht gut mit dem idealer Weise erwarteten Wert von 104.1° übereinstimmt.

Analog zu der Struktur von **28** sind die geschilderten Verzerrungen dabei wahrscheinlich auf die sterischen Erfordernisse des Ligandgerüsts zurückzuführen, die deutliche Abweichung des Winkels $\text{Cl}(1)\text{-Fe}(1)\text{-Cl}(2) = 137.28(4)^\circ$ vom Idealwert 104.1° ist vermutlich ebenfalls eine Folge der Abstoßung der beiden Chloroliganden.

Wie in **28** wird auch hier die mit $208.9(3)$ pm kürzeste Metall-Ligand-Bindung zum Pyridin-Stickstoffatom ausgebildet. Die $\text{Fe-N}(\text{Guanidin})$ -Bindungen sind mit $221.5(3)$ pm und $218.6(3)$ pm deutlich länger, jedoch untereinander von nahezu gleicher Größe. Der Grund für diese Differenzen dürfte auch hier hauptsächlich in den sterischen Erfordernissen des Chelatgerüsts liegen. Die Fe-Cl -Bindungen sind mit $232.8(1)$ pm und $236.8(1)$ pm etwas kürzer als die Mn-Cl -Abstände in Verbindung **28**, wobei ebenfalls die apicale Bindung $\text{Fe}(1)\text{-Cl}(2)$ erwartungsgemäß geringfügig länger ist. Daß sich die durch den gegenüber Mangan(II) geringeren Ionenradius des Eisens bedingte Verkürzung aller Bindungslängen in den einzelnen Positionen so unterschiedlich stark auswirkt, bestätigt die starke sterische Restriktion durch das Chelatgerüst.

Die Struktur der Guanidingruppe wird durch Einbindung in ein Ringsystem nur unwesentlich beeinflusst und unterscheidet sich nicht auffällig von ihrem offenkettigen Analogon in den bereits diskutierten Komplexen. Wie die in Tabelle 17 angegebenen Winkelsummen zeigen, ist auch hier jeweils das zentrale Kohlenstoffatom exakt trigonal-planar, das Stickstoff-Haftatom hingegen leicht pyramidal umgeben. Die beiden C-NFe -Bindungen zu den Haftatomen liegen mit durchschnittlich 130.9 pm in der bekannten Größenordnung für Guanidingruppen und sind etwas kürzer als die vier $\text{C-N}(\text{Ring})$ -Bindungen mit einem Mittelwert von 136.4 pm. Von den Ring-Stickstoffatomen ist jeweils eines vollständig planar koordiniert und diese Ebene nur geringfügig (um ca. 10° , abgeschätzt anhand der entsprechenden Torsionswinkel, vgl. Tabelle 17) gegen die CN_3 -Einheit verdreht. Das jeweils andere Ring-Stickstoffatom ist mit einer Winkelsumme von 347° beziehungsweise 349° leicht pyramidal umgeben und die daran gebundene Methylgruppe schließt einen deutlich größeren Winkel von etwa 45° mit der CN_3 -Ebene ein. Dies gibt nochmals einen deutlichen Hinweis auf die starken sterischen Wechselwirkungen innerhalb der tetraalkylierten Guanidineinheiten.

Vergleichbare Strukturen sind nur wenige beschrieben. Formal gleiche Donorelemente besitzen die Liganden $\text{BAMP}^{[238]}$ und $2,6\text{-Bis}(\text{triazol-3-yl})\text{pyridin}^{[240]}$ (Abbildung 56). Von diesen sind jedoch nur 2:1-Addukte an FeCl_2 bekannt.

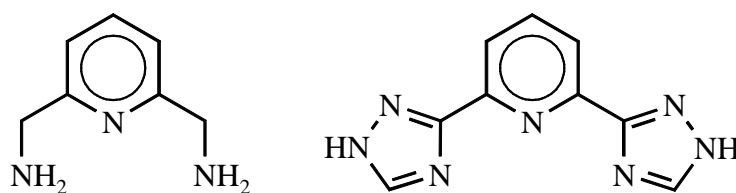


Abbildung 57. BAMP und 2,6-Bis(triazol-3-yl)pyridin.

Ein direkter Strukturvergleich ist nur mit dem von Gibson^[241] und Brookhardt^[242] beschriebenen, ebenfalls verzerrt quadratisch-pyramidalen high spin-Komplex Dichloro{2,6-bis-[1-(2,6-diisopropylphenylimino)ethyl]pyridin}eisen(II) möglich, der auch hocheffizient die Polymerisation von Ethylen katalysiert.^[241-243]

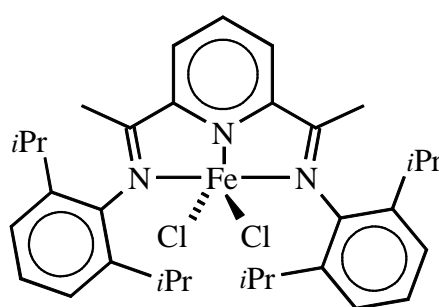


Abbildung 58. Dichloro{2,6-bis-[1-(2,6-diisopropylphenylimino)ethyl]pyridin}eisen(II).

Tabelle 18. Vergleich ausgewählter Strukturdaten von **29** und Dichloro{2,6-bis-[1-(2,6-diisopropylphenylimino)ethyl]pyridin}eisen(II).

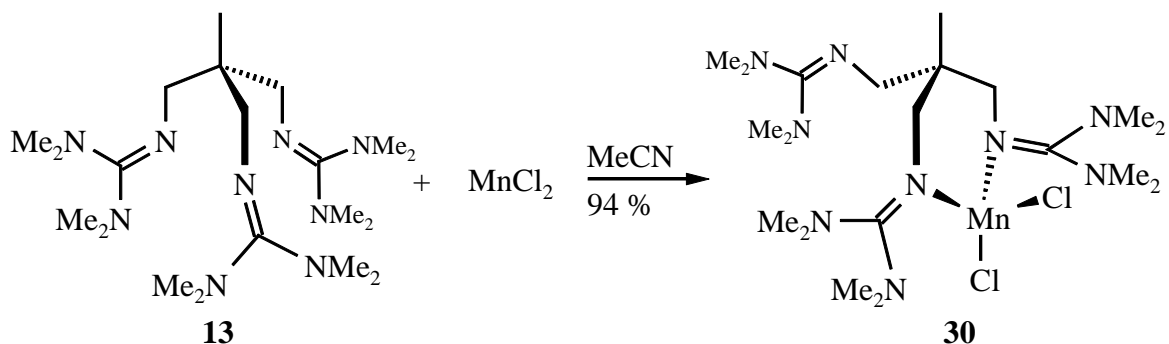
	29	Dichloro{2,6-bis-[1-(2,6-diisopropylphenylimino)ethyl]pyridin}eisen(II)
Fe-N(Pyridin) (pm)	208.9(3)	209.1(4)
Fe-N(anderer N-Donor) (pm)	218.6(3), 221.5(3)	222.2(4), 222.5(5)
Fe-Cl _{apic} (pm)	236.8(1)	231.73(19)
Fe-Cl _{bas} (pm)	232.8(1)	226.27(17)
Cl-Fe-Cl (°)	137.28(4)	117.58(7)
N(Pyridin)-Fe-Cl _{bas} (°)	105.60(8)	140.1(1)
d(Fe-E _{bas}) (pm)	76	59

Offenbar liegt in diesem Komplex kein vollständig delokalisiertes System vor, was durch die starke Verdrillung der Aromatenringe um 79° gegen die basale Ebene unterstrichen wird. Die Fe-N-Abstände sind darin mit 209.1(4) pm zum Pyridin und 222.2(4) beziehungsweise 222.5(5) pm zu den Imino-Stickstoffatomen fast gleich mit den entsprechend in **29** gefundenen. Die Fe-Cl-Bindungen sind mit 231.73(19) und 226.27(17) pm darin etwas kürzer als in **29**, aber untereinander von vergleichbarer Differenz. Bedingt durch das

Chelatgerüst treten ähnliche Abweichungen von den Standardwinkeln auf, nur die Beträge der Winkel Cl-Fe-Cl mit $117.58(7)^\circ$ sowie der Winkel N-Fe-Cl zwischen den gegenüberliegenden Basalatomen mit $140.1(1)^\circ$ unterscheiden sich deutlich von den Werten der entsprechenden Winkel in **29**. Wesentlich geringer als in **29** ist die Verzerrung des Zentralatoms in axialer Richtung. Auch liegen die Basalatome näher an der kleinsten Quadratebene E_{bas} (2 pm vs. 28-78 pm in **29**). Dichloro{2,6-bis-[1-(2,6-diisopropylphenylimino)ethyl]pyridin}eisen(II) und Verbindung **29** weisen somit einige Ähnlichkeiten, aber auch signifikante Unterschiede in zentralen Strukturelementen auf, wobei die Differenzen vermutlich auf unterschiedliche geometrische Gegebenheiten im Chelatgerüst zurückgeführt werden können.

4.3.3.6 Dichloro{1,1,1-tris(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)methyl)ethan}mangan(II) **30** und Struktur im Kristall

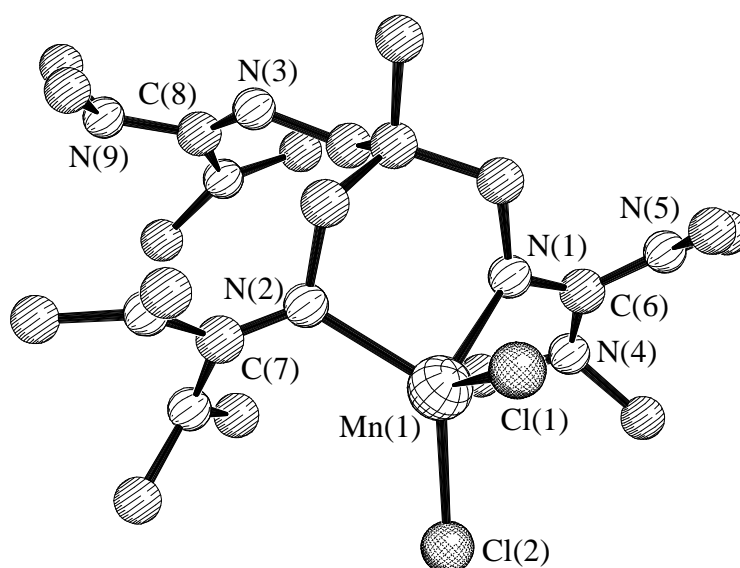
Anhand des potentiellen Tripod-Liganden **13** sollten nun die Effekte der Koordination einer dritten Guanidin-Donorfunktion auf die Komplexe geprüft werden. Auch der Ligand **13** konnte an MnCl_2 koordiniert werden. Bei dieser Umsetzung wurde in 94 % Ausbeute **30** erhalten. Es liegt wiederum ein d^5 high spin-Komplex mit einem magnetischen Moment von $\mu = 5.8 \pm 0.1$ B.M. vor. Das Auftreten eines Molekülions im EI-MS weist auch hier auf das Vorliegen einer molekularen Struktur hin. Dabei zeigte sich jedoch, daß im Festkörper nur zwei der drei Donorfunktionen koordiniert sind:



Schema 42. Darstellung von **30**.

In ihrer Empfindlichkeit gegenüber Luft und Wasser unterscheidet sich die Verbindung **30** nicht von den übrigen beschriebenen Guanidinkomplexen. Anhand dieser Verbindung ließen sich also die Auswirkungen einer dritten koordinierten Guanidin-Funktion und verstärkter sterischer Abschirmung auf die Stabilität der Mn-N-Bindung nicht untersuchen.

Die Strukturzuordnung wurde anhand einer Kristallstrukturanalyse getroffen. Die Verbindung kristallisiert in Form farbloser Quader triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$ mit den Zellkonstanten $a = 851.4(1)$ pm, $b = 1275.6(2)$ pm, $c = 1402.9(2)$ pm, $\alpha = 73.945(11)^\circ$, $\beta = 79.656(9)^\circ$, $\gamma = 83.682(11)^\circ$ und $V = 1437.4(3) \times 10^{-30}$ m³ ($R = 0.2818$).

Abbildung 59. Struktur von **30** im Kristall.Tabelle 19. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) in **30**.

Mn(1)-Cl(1)	236.7(5)	C(6)-N(1)	132.2(19)
Mn(1)-Cl(2)	230.9(6)	C(6)-N(4)	139(2)
Mn(1)-N(1)	211.6(12)	C(8)-N(3)	125.0(19)
Mn(1)-N(2)	212.6(12)	C(8)-N(9)	140(2)
Cl(1)-Mn(1)-Cl(2)	110.68(19)	Cl(2)-Mn(1)-N(1)	121.7 (4)
Cl(1)-Mn(1)-N(1)	101.2(3)	Cl(2)-Mn(1)-N(2)	124.3(4)
Cl(1)-Mn(1)-N(2)	102.7(4)	N(1)-Mn(1)-N(2)	92.3(4)

Aufgrund starker Fehlordnung der nicht koordinierten Guanidingruppe konnten die Daten dieser Struktur nur zu einem schlechten konventionellen *R*-Wert von 0.2818 verfeinert werden. Daher sind die erhaltenen Werte mit großen Fehlern behaftet und können nur eingeschränkt oder gar nicht zu quantitativen Interpretationen herangezogen werden.

Erkennbar ist jedoch das Vorliegen eines ungebundenen Ligandarms („dangling-arm“) mit einer freien, nicht koordinierten Guanidingruppe des potentiell tridentaten Liganden. Das Manganatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die Mn-Cl-Bindungen mit 230.9(6) pm und 236.7(5) pm leicht in der Länge differieren, die beiden Mn-N-Bindungen mit durchschnittlich 212.1 pm jedoch untereinander nahezu gleich lang sind. Die Struktur entspricht bezüglich der Bindungslängen weitgehend der von **25**. Die wesentlichen Unterschiede zwischen beiden Strukturen, die in **30** etwas größeren N-Mn-N- und Cl-Mn-

Cl-Winkel sowie die daraus resultierenden Differenzen in den N-Mn-Cl-Winkeln, dürften auf dem Vorliegen eines sechs- anstelle des fünfgliedrigen Chelatringes beruhen.

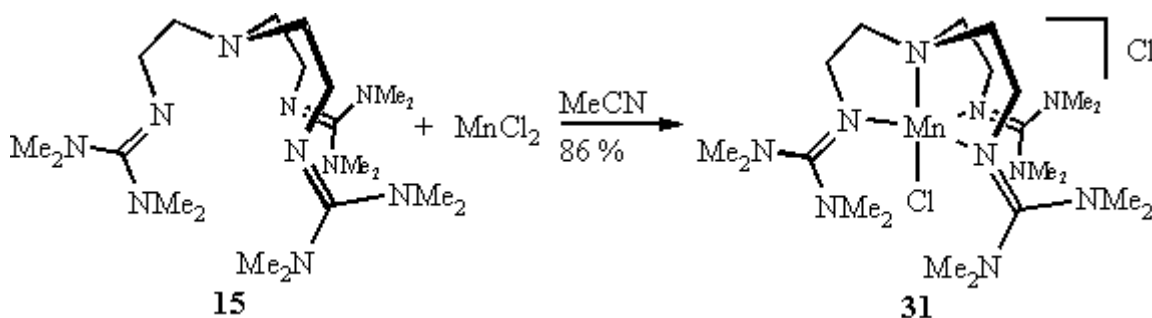
Der hier prinzipiell mögliche, direkte Vergleich der Strukturdaten koordinierter und freier Guanidin-Funktionen kann wegen der schlechten Strukturlösung nur eingeschränkt angestellt werden. Deutlich wird jedoch, daß die N-Koordination eine Verlängerung der C-NMn-Bindung zu den Haftatomen und eine Verkürzung der C-NMe₂-Bindungen zu den Peripheriegruppen bewirkt, was im Einklang mit dem Konzept der Stabilisierung einer positiven Ladung in dieser Gruppe durch Konjugation steht. Auch die Signifikanz der anhand von Tabelle 11 beschriebenen Bindungslängendifferenzen wird dadurch nochmals unterstrichen.

Das Auftreten eines „dangling-arm“ wird bei Zn(II)-Komplexen des analogen Dimethyl-amino-funktionalisierten Liganden Me₆tame ebenfalls gefunden und dort auf den extremen Raumanspruch der Donorgruppe zurückgeführt.^[244] In **30** kann es somit als Hinweis darauf gewertet werden, daß nicht nur innerhalb der Guanidin-Funktionen, sondern auch zwischen den einzelnen Donorzentren starke sterische Wechselwirkungen auftreten, welche die Koordination des dritten „Armes“ verhindern. Damit wird auch nochmals die Hypothese gestützt, daß die Verhinderung einer (auch in **30** nicht gefundenen) Aggregation im Falle des Komplexes **25** im wesentlichen auf sterische Gründe zurückgeht.

4.3.3.7 Chloro{tris-(2-(2N-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}mangan(II)-chlorid **31** und Struktur im Kristall

Fraglich blieb nach diesem Ergebnis jedoch, ob das Vorliegen eines „dangling arm“ in **30** allein auf geometrische Erfordernisse des chelatisierenden Liganden **13** zurückgeht, die die Koordination von mehr als zwei Tetramethylguanidin-Funktionen an ein Metallzentrum nicht zulassen, oder ob generell eine Koordination von drei Guanidingruppen eines Chelatliganden nicht möglich ist.

Zur Beantwortung dieser Frage wurde der Ligand **15** mit MnCl₂ umgesetzt und in guter Ausbeute von 86 % die Verbindung **31** erhalten:



Schema 43. Darstellung von **31**.

Damit konnte gezeigt werden, daß bei geeigneter Geometrie des Liganden auch drei Tetramethylguanidin-Funktionen koordiniert werden können und überdies die Guanidin-Donorgruppen auch in der Lage sind, anionische Chloroliganden zu verdrängen. Auch **31** ist gemäß dem magnetischen Moment von $\mu = 5.9 \pm 0.1$ B.M. ein high spin-Komplex.

Allerdings ist selbst in dieser sterisch extrem abgeschirmten Verbindung immer noch keine hinreichende Stabilität gegen einen hydrolytischen Angriff gegeben, wie die Luft- und Wasserempfindlichkeit des Komplexes beweist.

Der ionische Aufbau wurde durch eine Kristallstrukturanalyse belegt. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$ mit den Zellkonstanten $a = 1174.6(3)$ pm, $b = 1225.4(2)$ pm, $c = 1298.1(2)$ pm, $\alpha = 92.451(9)^\circ$, $\beta = 96.182(10)^\circ$, $\gamma = 117.907(10)^\circ$ und $V = 1635.1(5) \times 10^{-30} \text{ m}^3$ mit einem Molekül Lösungsmittel pro Formeleinheit ($R = 0.0327$).

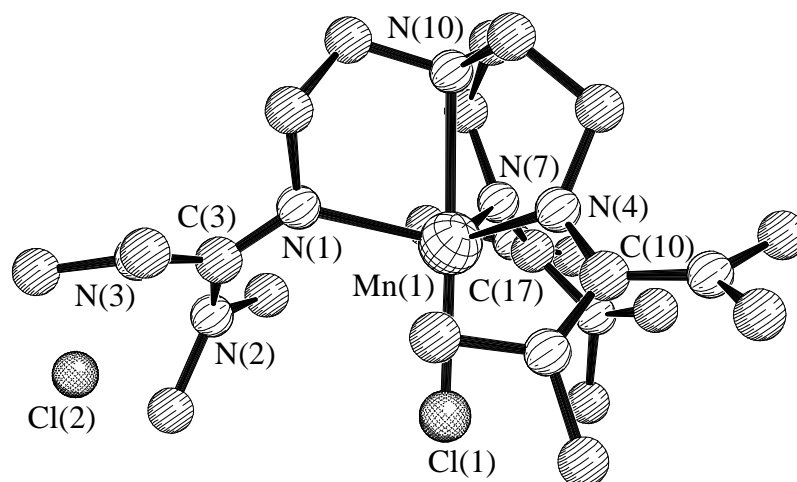


Abbildung 60. Struktur von **31** im Kristall.

Tabelle 20. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) in **31**.

Mn(1)-Cl(1)	243.0(1)	Mn(1)-N(10)	237.8(1)
Mn(1)-N(1)	218.2(2)	C(3)-N(1)	131.9(2)
Mn(1)-N(4)	217.7(1)	C(3)-N(2)	135.5(2)
Mn(1)-N(7)	219.1(2)	C(3)-N(3)	136.9(2)
Cl(1)-Mn(1)-N(1)	102.26(4)	N(1)-Mn(1)-N(7)	115.36(6)
Cl(1)-Mn(1)-N(4)	106.22(4)	N(4)-Mn(1)-N(7)	115.36(6)
Cl(1)-Mn(1)-N(7)	102.41(4)	N(1)-Mn(1)-N(10)	76.56(5)
Cl(1)-Mn(1)-N(10)	177.57(4)	N(4)-Mn(1)-N(10)	76.22(5)
N(1)-Mn(1)-N(4)	115.21(6)	N(7)-Mn(1)-N(10)	76.35(5)

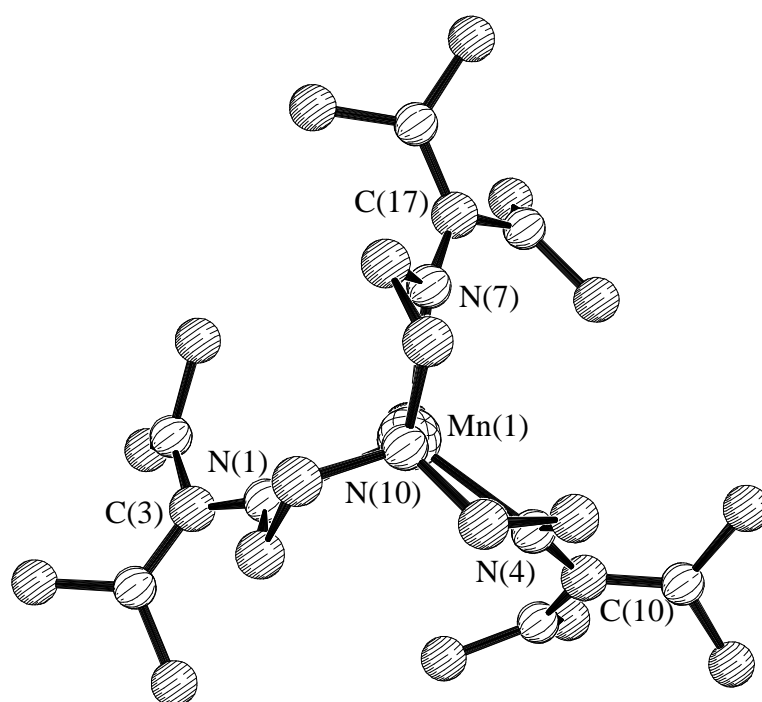


Abbildung 61. Blick entlang des Vektors N(10)-Mn(1) im Kation von **31**.

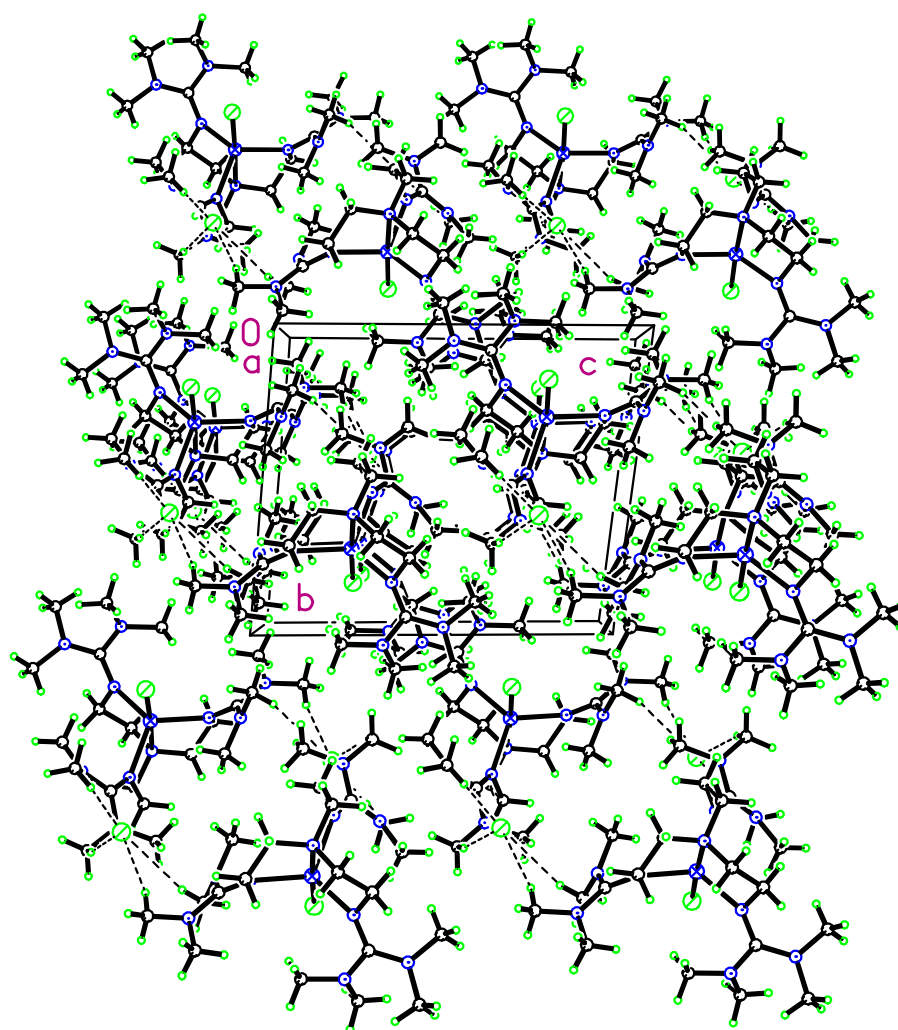


Abbildung 62. Packungsbild von **31**.

Tabelle 21. Summen von Umgebungswinkeln (°) in **31**

$\Sigma(\angle) \text{N}(1)$	359.4	$\Sigma(\angle) \text{C}(3)$	359.9
$\Sigma(\angle) \text{N}(4)$	358.4	$\Sigma(\angle) \text{C}(10)$	360.0
$\Sigma(\angle) \text{N}(7)$	358.8	$\Sigma(\angle) \text{C}(17)$	360.0

In diesem Salz hat das Kation eine nahezu C_3 -symmetrische Struktur (Abbildung 61), eine gerichtete Wechselwirkung mit dem Chloridanion Cl(2) ist nicht erkennbar. Die im Packungsbild (Abbildung 62) angezeigten Kontakte sind auf Packungseffekte zurückzuführen. Im Kation ist das Mn-Atom verzerrt trigonal-bipyramidal umgeben mit einem Chloroliganden und der tertiären Aminfunktion in den axialen Positionen. Das Mn-Atom ist dabei um 51 pm aus der Äquatorialebene N(1)N(4)N(7) der drei Guanidin-Haftatome in Richtung des axialen Chloroliganden Cl(1) verschoben.^[234] Der Mn-Cl-Abstand ist mit 243.0(1) pm von der bereits in den bislang beschriebenen Komplexen gefundenen Größenordnung. Die axiale Bindung Mn(1)-N(10) zur tertiären Aminfunktion ist mit 237.8(1) pm deutlich länger als die drei untereinander nahezu gleich langen Bindungen zu den äquatorial angeordneten Guanidin-Funktionen (Mittelwert Mn-N(Guanidin) = 218.3 pm).

Daß im Vergleich zu der Struktur von **26** hier die tertiäre Aminfunktion enger gebunden ist, dürfte darauf beruhen, daß durch die Verdrängung eines anionischen Liganden das Zentralatom formal einfach positiv geladen ist und damit eine höhere elektrostatische Anziehung ausübt. Daß sich diese auf die Guanidingruppen nicht sichtbar auswirkt, ist wahrscheinlich auf sterische Faktoren zurückzuführen.

Im Einklang mit der hohen Symmetrie des Kations sind die drei Winkel $N_{\text{äq}}\text{-Mn-}N_{\text{äq}}$ zwischen den benachbarten Äquatorialatomen ($\angle(N_{\text{äq}}\text{-Mn-}N_{\text{äq}}) = 115.3^\circ$) sowie die jeweils drei axial-äquatorialen Winkel $N_{\text{ax}}\text{-Mn-}N_{\text{äq}}$ ($\angle(N_{\text{ax}}\text{-Mn-}N_{\text{äq}}) = 76.4^\circ$) und $\text{Cl}_{\text{ax}}\text{-Mn-}N_{\text{äq}}$ ($\angle(\text{Cl}_{\text{ax}}\text{-Mn-}N_{\text{äq}}) = 103.6^\circ$) untereinander nahezu äquivalent. Der Winkel $\text{Cl}(1)\text{-Mn}(1)\text{-N}(10) = 177.57(4)^\circ$ zeigt die nahezu ideal lineare Anordnung der axialen Liganden um das Manganzentrum.

Die Struktur der hier an ein effektiv einfach positiv geladenes Zentrum koordinierten Guanidingruppen unterscheidet sich nicht von der in den vorher beschriebenen Verbindungen. Die drei kürzeren C-NMn-Bindungen in den Funktionen werden zu den Haftatomen gebildet ($\angle(\text{C-NMn}) = 131.5^\circ$), die sechs längeren zu den peripheren Dimethylaminogruppen ($\angle(\text{C-NMe}_2) = 136.4^\circ$). π -Wechselwirkungsanteile in der Mn-N(Guanidin)-Bindung sind daraus nicht erkennbar.

Die zentralen Kohlenstoffatome der Guanidingruppen sind ideal trigonal-planar umgeben, die Stickstoffatome sind mit Winkelsummen von $355\text{-}360^\circ$ leicht pyramidal bis eben-

falls nahezu ideal planar umgeben. Auch hier deuten die um etwa 40° propellerartig gegen die zentralen Guanidineinheiten verdrillten Ebenen um die Stickstoffatome darauf hin, daß die gefundene Konformation durch Minimierung sterischer Spannungen bestimmt ist. Dies ist offensichtlich ebenfalls die Ursache der in Abbildung 61 gut erkennbaren, „gestaffelten“ Konformation der Dimethylaminogruppen zwischen den einzelnen Donor-Funktionen.

Vergleichbare Strukturen mit einem an Mangan(II) koordinierten N_4Cl -Donorsatz, die kein Porphyrin- oder sonstiges Makrocyclengerüst enthalten, wurden nur wenige gefunden. Es gibt generell nur wenige bekannte trigonal-bipyramidale Komplexe von Mangan(II), noch seltener sind Kristallstrukturanalysen von Mangan(II)-Komplexen mit N_4Cl -Donorsatz.^[245]

Ein Beispiel für einen derartigen Komplex bildet das Tetraphenylarsonium-Salz von Chloro[bis(dihydrogenobis(1-pyrazolyl)borato-*N,N'*)]mangan(II).^[246] Ein Vergleich mit diesem ist jedoch wenig sinnvoll, da hier ein sterisch wenig anspruchsvoller, zweizähniger und anionischer Ligand sowie eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordination vorliegt.

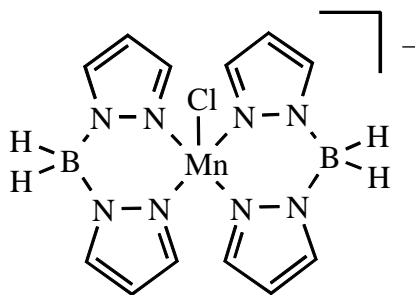


Abbildung 63. Chloro[bis(dihydrogenobis(1-pyrazolyl)borato-*N,N'*)]mangan(II)-Anion.

Der zu **31** analoge Komplex mit dem Liganden Me_6tren existiert bemerkenswerterweise nicht. Bei entsprechenden Umsetzungen mit $MnCl_2$ werden keine 1:1-Komplexe erhalten, sondern nicht näher beschriebene Feststoffe anderer Stöchiometrie.^[247] Nur mit $MnBr_2$ konnte dort ein 1:1-Komplex (Abbildung 64) erhalten und strukturell charakterisiert werden.^[248]

Von ähnlicher Struktur wie **31** ist auch der Komplex Chloro[tris(2-benzimidazolylmethyl)-amin]mangan(II)chlorid (Abbildung 64).^[245] Gemäß Tabelle 22 ist einzig in $[MnBr(Me_6tren)]Br$ der Abstand $Mn-N_{ax}$ kürzer als die drei $Mn-N_{äq}$ -Bindungslängen, was deutlich auf die starken sterischen Wechselwirkungen zwischen den Dimethylaminogruppen hinweist. Die daraus resultierende Ausdehnung der Äquatorfläche bedingt die vergleichsweise geringe Verzerrung des Manganatoms in Richtung des axialen Halogenoliganden und den sehr kurzen $Mn-N_{ax}$ -Abstand. Ein Vergleich bezüglich der Donorqualitäten der funktionellen Gruppen ist wegen der großen Einflüsse sterischer Wechselwirkungen nicht möglich.

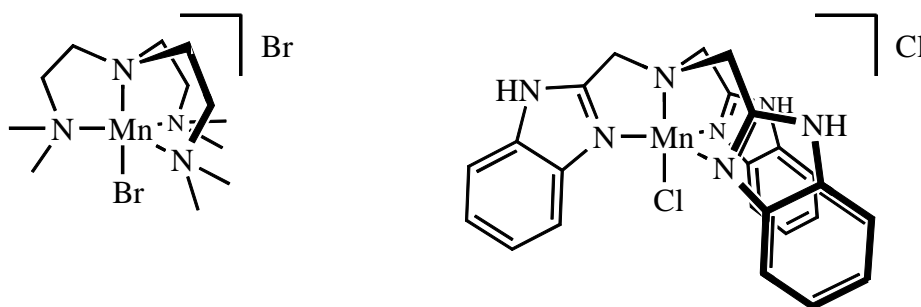


Abbildung 64. Strukturell zu **31** ähnliche Komplexe $[\text{MnBr}(\text{Me}_6\text{tren})]\text{Br}$ und Chloro[tris(2-benzimidazolylmethyl)amin]mangan(II)chlorid.^[245]

Tabelle 22. Vergleich wichtiger Strukturparameter von **31**, $[\text{MnBr}(\text{Me}_6\text{tren})]\text{Br}$ und Chloro[tris(2-benzimidazolylmethyl)amin]mangan(II)chlorid.

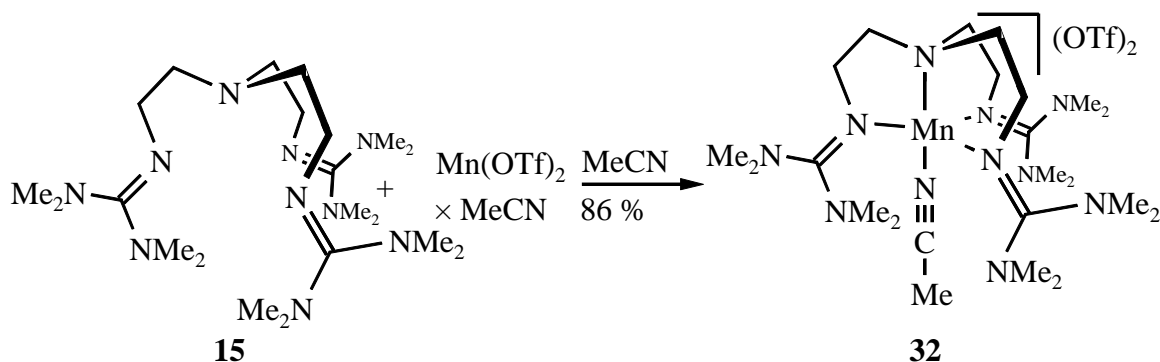
	31	$[\text{MnBr}(\text{Me}_6\text{tren})]\text{Br}$	Chloro[tris(2-benzimidazolylmethyl)amin]mangan(II)chlorid
Mn-N _{ax} (pm)	237.8(1)	219(3)	251.9(8)
Ø (Mn-N _{äq}) (pm)	218.3	227(2)	215.6
Mn-X (pm)	243.0(1)	249.1(6)	236.3(3)
d(Mn-E _{äq}) (pm)	51	36	63

Aufgrund der Tatsache, daß von Chloro[tris(2-benzimidazolylmethyl)-amin]mangan(II)-chlorid auch ein hexakoordiniertes Isomer existiert, bei dem beide Cl-Atome an das Mn-Atom gebunden sind, kann darin von geringerer sterischer Beeinflussung der Bindungslängen ausgegangen werden. Bei einer mit 251.9(8) pm gegenüber **31** extrem langen Mn-N_{ax}-Bindung sowie einer Verzerrung des Manganatoms aus der Äquatorialebene um 63 pm in Richtung des Halogenoliganden kann der Komplex jedoch sinnvollerweise eher als pseudo-tetraedrisch koordiniert betrachtet werden, was einen Vergleich wiederum erschwert. Trotz der in beiden Komplexen ähnlichen Werte für den Mn-X-Abstand und den Durchschnitt der Mn-N_{äq}-Bindungslängen sind die strukturellen Differenzen dabei sehr bemerkenswert. Die Ursache dafür sind wahrscheinlich hauptsächlich die geometrischen Unterschiede im Chelatgerüst. Somit können auch hier Rückschlüsse von Bindungslängen auf die Donorqualität der Ligand-Funktionen kaum sinnvoll gezogen werden.

4.3.3.8 Acetonitril{tris-(2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}mangan(II)-bis(trifluormethansulfonat) **32** und Struktur im Kristall

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß auch durch die Entfernung eines anionischen Liganden (und die damit verbundene stärkere Anziehung der Donorgruppen durch die höhere Effektivladung des Zentralatoms) sowie die hohe sterische Abschirmung durch das tren-Gerüst des Liganden **15** keine ausreichende Stabilisierung der Metall-Ligand-Bindung er-

reicht werden konnte. Daher wurde versucht, einen dikationischen Komplex darzustellen, der nur Neutralliganden enthält und in dem die Metall-Guanidin-Bindung demnach nochmals verstärkt ist. Darüber hinaus sollte durch das Ersetzen des Chloro- durch einen schwach gebundenen Neutralliganden eine labile Koordinationsstelle im Molekül entstehen, an der eventuell ein verbrückender Ligand eingeführt werden kann. Mit diesem Ziel vor Augen wurde durch Umsetzung des entsprechenden Mn-Salzes^[249] mit der äquimolaren Menge Ligand **15** die Verbindung **32** in einer Ausbeute von 67 % dargestellt.



Schema 44. Darstellung von **32**.

Der erhaltene high spin-Komplex zeigt ein magnetisches Moment von $\mu = 6.0 \pm 0.1$ B.M. Wie die Anfälligkeit der erhaltenen Verbindung **32** gegen Zersetzung zu Metallat und protoniertem Ligand in Wasser zeigt, wird allerdings auch durch die gegenüber **31** nochmals erhöhte Effektivladung des Zentralatoms keine hinreichende Stabilisierung der Metall-Ligand-Bindung gegen Hydrolyse erreicht.

Die erwartete Struktur, bei der die freie Koordinationsstelle mit einem Solvensmolekül besetzt ist, wurde röntgenkristallographisch bestätigt. **32** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellkonstanten $a = 1090.3(5)$ pm, $b = 1132.5(3)$ pm, $c = 1897.5(5)$ pm, $\alpha = 102.004(14)^\circ$, $\beta = 97.80(2)^\circ$, $\gamma = 111.35(3)^\circ$ und $V = 2.0764(12)$ nm³ mit einem Molekül Lösungsmittel pro Formeleinheit ($R = 0.1059$).

Wieder liegt eine ionische Verbindung vor, in der keine Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Anion und Kation erkennbar sind. Die im Packungsbild (Abbildung 67) sichtbaren Kontakte sind auf Packungseffekte zurückzuführen. Das Mn-Atom befindet sich auch hier nahezu C_3 -symmetrisch umgeben (Abbildung 66) im Zentrum einer verzerrten trigonalen Bipyramide mit der tertiären Aminfunktion N(21) und dem über das Haftatom N(40) gebundenen MeCN-Molekül in den axialen Positionen. Die Verzerrung des Manganatoms aus der äquatorialen Ebene in Richtung des MeCN-Liganden beträgt 43 pm und ist damit etwas geringer als bei der Chloro-Verbindung **31**. Dies steht im Einklang mit der durch das Fehlen eines anionischen Liganden erhöhten Effektivladung und dem damit verbundenen geringeren Radius des Zentralatoms.^[250]

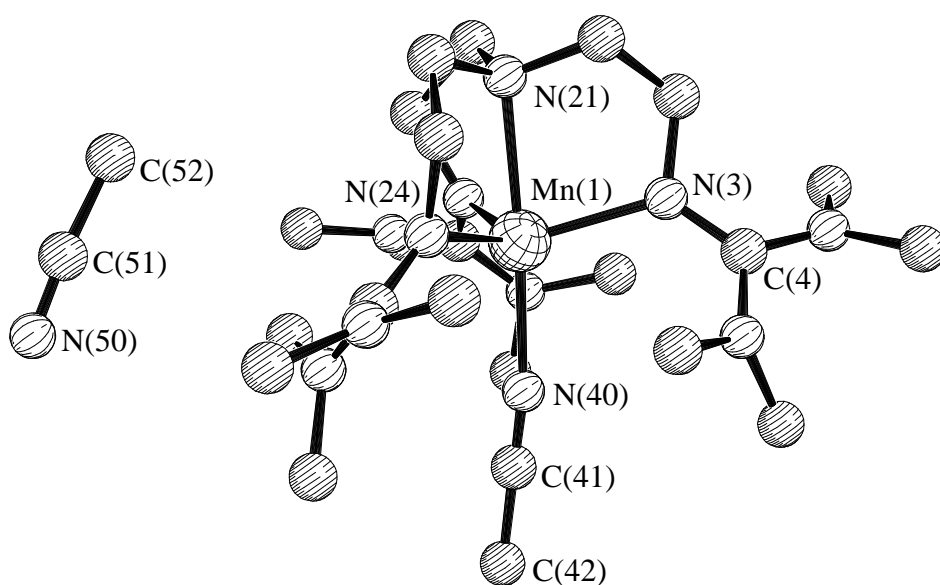


Abbildung 65. Struktur von **32** im Kristall. Die Triflat-Ionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

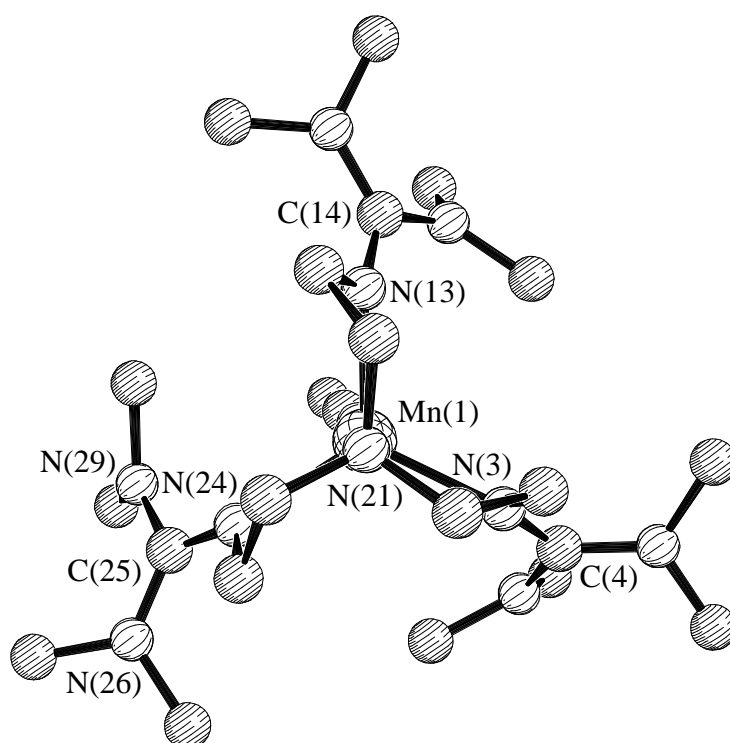
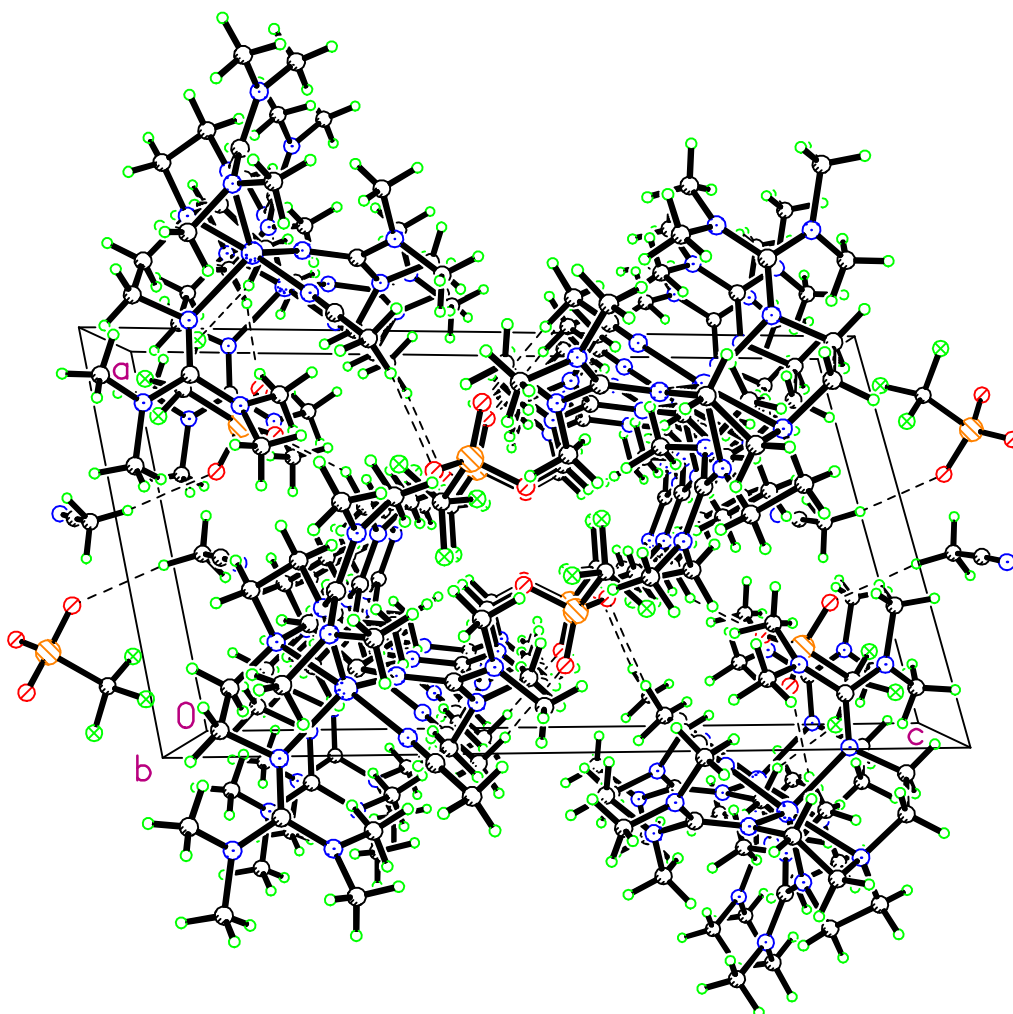


Abbildung 66. Blick entlang des Vektors N(21)-Mn(1) im Kation von **32**.

Abbildung 67. Packungsbild von **32**.Tabelle 23. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) in **32**.

Mn(1)-N(3)	213.9(6)	C(25)-N(24)	130.9(8)
Mn(1)-N(13)	213.6(5)	C(25)-N(26)	135.4(9)
Mn(1)-N(21)	233.5(5)	C(25)-N(29)	135.6(9)
Mn(1)-N(24)	213.2(5)	N(40)-C(41)	114.1(9)
Mn(1)-N(40)	219.5(6)	N(50)-C(51)	111.3(12)
<hr/>			
N(3)-Mn(1)-N(13)	112.6(2)	N(21)-Mn(1)-N(24)	78.0(2)
N(3)-Mn(1)-N(21)	78.1(2)	N(21)-Mn(1)-N(40)	175.3(2)
N(3)-Mn(1)-N(24)	117.3(2)	N(24)-Mn(1)-N(40)	102.2(2)
N(3)-Mn(1)-N(40)	105.8(2)	Mn(1)-N(40)-C(41)	171.7(6)
N(13)-Mn(1)-N(21)	78.9(2)	N(40)-C(41)-C(42)	179.3(8)
N(13)-Mn(1)-N(24)	118.2(2)	N(50)-C(51)-C(22)	175.1(13)
N(13)-Mn(1)-N(40)	97.0(2)		

Tabelle 24. Summen umgebender Winkel (°) in **32**

$\Sigma(\angle) \text{N}(3)$	359.3	$\Sigma(\angle) \text{C}(4)$	360.0
$\Sigma(\angle) \text{N}(13)$	359.2	$\Sigma(\angle) \text{C}(14)$	359.9
$\Sigma(\angle) \text{N}(24)$	358.9	$\Sigma(\angle) \text{C}(25)$	360.0

Bei einem Winkel $\text{N}(21)\text{-Mn}(1)\text{-N}(40) = 175.3(2)^\circ$ sind die axialen Liganden nahezu ideal linear angeordnet. Übereinstimmend mit der relativ hohen Symmetrie des Kations sind die drei Winkel $\text{N}_{\text{äq}}\text{-Mn-N}_{\text{äq}}$ (\varnothing : 116.0°) sowie die drei Winkel $\text{N}_{\text{äq}}\text{-Mn-N}(\text{Amin})_{\text{ax}}$ (\varnothing : 78.3°) untereinander nahezu äquivalent. Diese Mittelwerte unterscheiden sich kaum von den entsprechenden in **31**. Ebenfalls untereinander von nahezu gleichem Betrag sind die drei Winkel $\text{N}_{\text{äq}}\text{-Mn-N}(\text{MeCN})_{\text{ax}}$ (\varnothing : 101.7°).

Die drei äquatorial koordinierten Guanidin-Funktionen sind über kurze, nahezu äquivalente $\text{Mn-N}_{\text{äq}}$ -Bindungen (\varnothing : 213.6 pm) mit dem Zentralatom verknüpft. Lang im Vergleich dazu sind die beiden axialen Mn-N -Bindungen: $\text{Mn-N}_{\text{ax}}(\text{Amin}) = 233.5(5)$ pm und $\text{Mn-N}_{\text{ax}}(\text{MeCN}) = 219.5(6)$ pm. Besonders die Differenzen zwischen den axialen Mn-N -Abständen deuten dabei auf eine relativ hohe Spannung durch das rigide Chelatgerüst hin. Daß alle entsprechenden Mn-N -Abstände in **32** durchschnittlich etwa 7 pm kürzer sind als in der Chloro-Verbindung **31**, ist sehr wahrscheinlich auf die höhere effektive Ladung des Zentralatoms und die daraus resultierende, stärkere elektrostatische Anziehung zurückzuführen.

Die durch die Koordination geschwächte $\text{C-N}(\text{MeCN})$ -Bindung manifestiert sich in einem gegenüber dem freien MeCN -Molekül mit 111.3(12) pm leicht vergrößerten C-N -Abstand von 114.1(9) pm im MeCN -Liganden.

Bemerkenswert ist, daß auch die im Vergleich zu **31** nochmals erhöhte effektive Ladung des Zentralatoms nicht zu Veränderungen in der Struktur der Guanidiningruppen führt. Wiederum findet man die zentralen Kohlenstoff- sowie alle Stickstoffatome darin nahezu bis ideal trigonal-planar koordiniert und die Ebenen um die Stickstoffatome gegen die zentralen CN_3 -Ebenen der Guanidin-Funktionen um etwa 40° verdrillt. Die drei kürzeren C-NMn -Bindungen in den Funktionen werden zu den Haftatomen gebildet ($\varnothing(\text{C-NMn}) = 131.5$ pm), die sechs längeren zu den peripheren Dimethylaminogruppen ($\varnothing(\text{C-NMe}_2) = 135.9$ pm). π -Wechselwirkungsanteile in der $\text{Mn-N}(\text{Guanidin})$ -Bindung sind daraus nicht erkennbar. Auch hier scheint die Konformation allein durch die Minimierung sterischer Wechselwirkungen innerhalb und zwischen den Donorgruppen bestimmt.

Strukturen mit einem an Mn^{II} koordinierten N_5 -Donorsatz, die keine Porphyrinringe oder sonstige makrocyclische Gerüste enthalten, sind in der Literatur nur wenige beschrieben. Die einzigen gefundenen Beispiele sind die tren-Komplexe des zweiwertigen Mangans mit

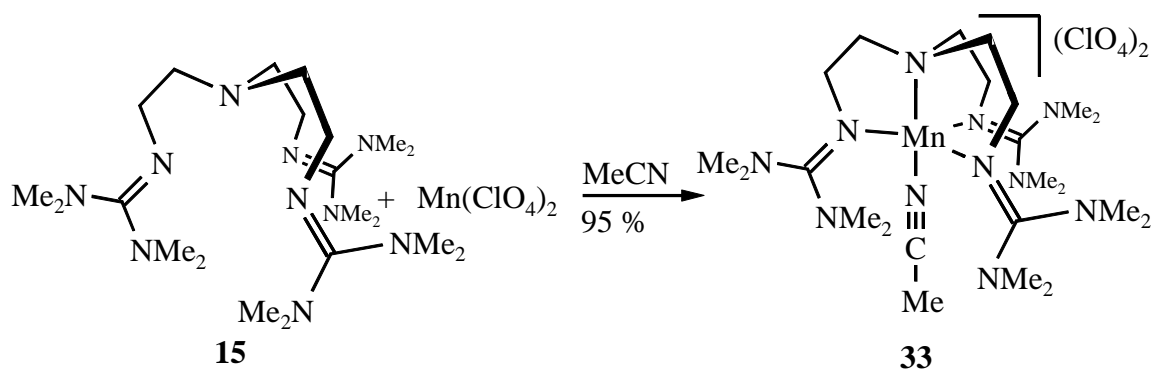
NCO⁻ beziehungsweise NCS⁻ als weiteren Liganden sowie Tetraphenylborat als Gegenion. Diese bilden über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte outer-sphere Dimere, die aufgrund des Vorliegens eines anionischen Liganden eher der Chloro-Verbindung **31** vergleichbar sind und auch in den jeweils entsprechenden Mn-N-Abständen besser mit dieser korrelieren (Tabelle 25).^[250]

Tabelle 25. Vergleich wichtiger Strukturparameter von **31**, **32**, [Mn₂(tren)₂(NCS)₂](BPh₄)₂ und [Mn₂(tren)₂(NCO)₂](BPh₄)₂.

	31	32	[Mn ₂ (tren) ₂ (NCS) ₂] (BPh ₄) ₂	[Mn ₂ (tren) ₂ (NCO) ₂] (BPh ₄) ₂
Mn-N(Amin) _{ax} (pm)	237.8(1)	233.5(5)	234.3(3)	241.2(4)
Ø (Mn-N _{äq}) (pm)	218.3	213.6	219.9	219.6
Mn-L _{ax} (pm)	243.0(1)	219.5(6)	210.0(4)	205.1(5)
d(Mn-E _{äq}) (pm)	51	43	47	53

4.3.3.9 Acetonitril{tris-(2-(2N-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}mangan(II)-diperchlorat **33**

In völlig analoger Weise konnte das entsprechende Diperchlorat dargestellt werden. Durch Umsetzung von dehydratisiertem Mn(ClO₄)₂ mit der äquimolaren Menge Ligand wurde **33** in 95 % Ausbeute erhalten.



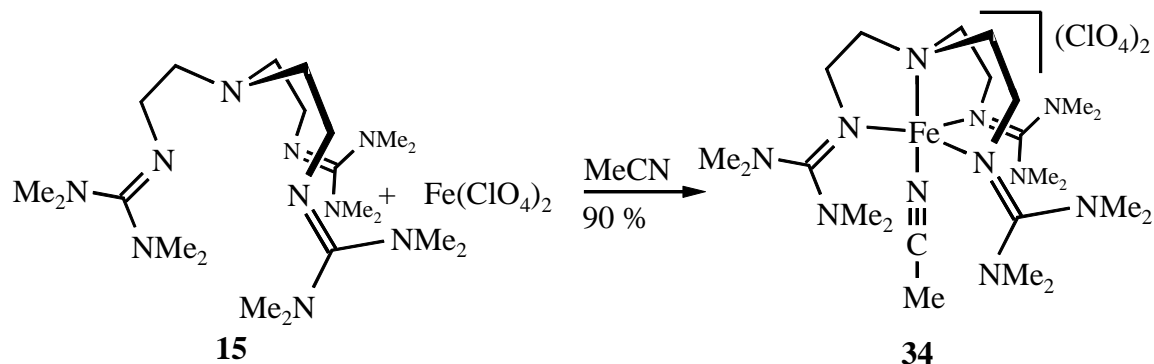
Schema 45. Darstellung von **33**.

Der erhaltene high spin-Komplex besitzt ein magnetisches Moment von $\mu = 5.8 \pm 0.1$ B.M. Auch diese Verbindung zeigt dasselbe Verhalten gegenüber Wasser wie die bisher beschriebenen Verbindungen. Dieses wird also erwartungsgemäß vom Gegenion nicht beeinflusst.

Die Zusammensetzung der Verbindung **33** ist durch eine Elementaranalyse abgesichert. Das IR-Spektrum stimmt im Fingerprintbereich genau mit dem des strukturell charakterisierten, analogen Eisen-Komplexes **34** (siehe 4.3.3.10) überein, woraus auf dieselbe Struktur geschlossen wurde. Obwohl aus MeCN geeignete Einkristalle erhalten werden konnten, wurde auf eine Kristallstrukturanalyse verzichtet.

4.3.3.10 Acetonitril{tris-(2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}eisen(II)-diperchlorat **34** und Struktur im Kristall

Eine analoge Verbindung wurde auch mit Fe(II) als Zentralion synthetisiert. Die Verbindung **34** wurde in 90 % Ausbeute erhalten (Schema 46), unterscheidet sich jedoch in der Stabilität gegenüber Wasser und Luft nicht von der analogen Mn-Verbindung **33**.



Schema 46. Darstellung von **34**.

Der erhaltene high spin-Komplex besitzt ein magnetisches Moment von $\mu = 5.4 \pm 0.1$ B.M.

34 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P21/c mit den Zellkonstanten $a = 1616.7(3)$ pm, $b = 1326.0(4)$ pm, $c = 1642.2(3)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 94.475(12)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ und $V = 3.5097(14)$ nm³ ($R = 0.1669$).

Wie in den voranstehend beschriebenen Strukturen von **31** und **32** liegt auch hier ein ionischer Aufbau vor. Eine gerichtete Wechselwirkung zwischen Kation und Anionen ist nicht erkennbar. Die im Packungsbild (Abbildung 70) angezeigten Kontakte sind auf Packungseffekte zurückzuführen. Im nahezu C_3 -symmetrischen Kation (Abbildung 69) bildet das Eisen-Atom das Zentrum einer verzerrten trigonalen Bipyramide mit der tertiären Amin-Funktion N(21) und dem über das Haftatom N(40) gebundenen MeCN-Molekül in den axialen Positionen.

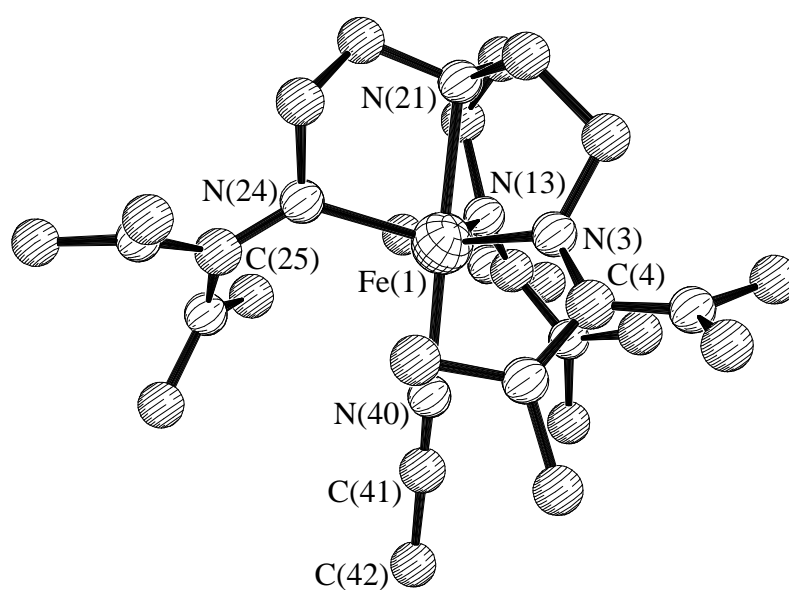


Abbildung 68. Struktur von **34** im Kristall. Die Perchlorat-Anionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

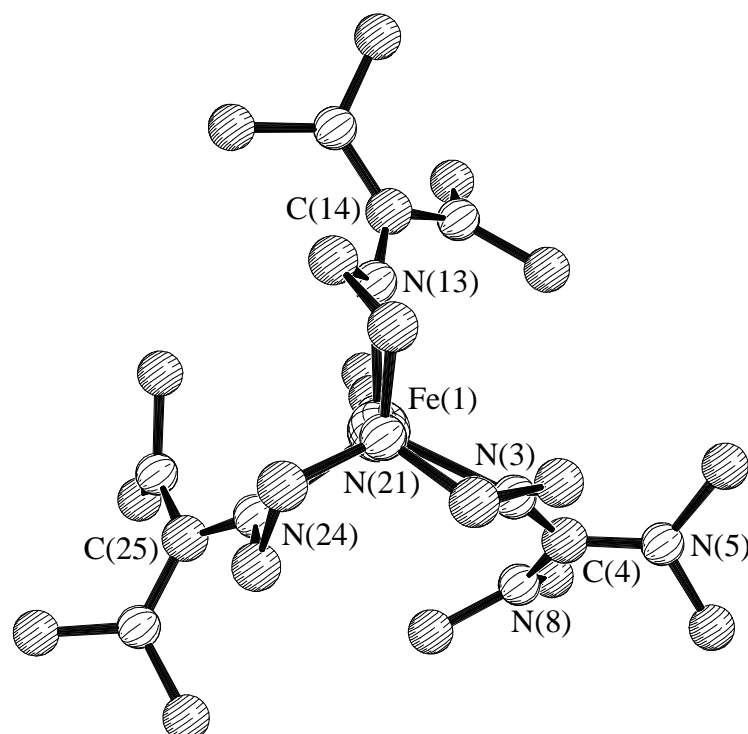
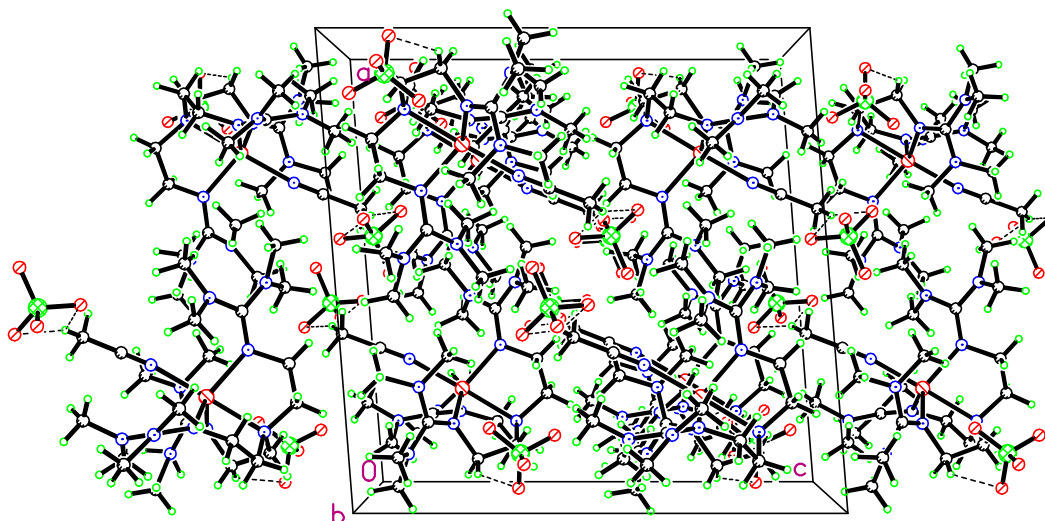


Abbildung 69. Blick entlang des Vektors N(21)-Fe(1) im Kation von **34**.

Abbildung 70. Packungsbild von **34**.Tabelle 26. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel sowie Summen umgebender Winkel (°) in **34**.

Fe(1)-N(3)	207.8(9)	C(4)-N(3)	131.0(13)
Fe(1)-N(13)	206.7(9)	C(4)-N(5)	136.4(14)
Fe(1)-N(21)	225.2(8)	C(4)-N(8)	137(2)
Fe(1)-N(24)	208.2(9)	N(40)-C(41)	111.8(14)
Fe(1)-N(40)	216.5(10)		
N(3)-Fe(1)-N(13)	114.9(4)	N(13)-Fe(1)-N(40)	96.1(3)
N(3)-Fe(1)-N(21)	80.1(3)	N(21)-Fe(1)-N(24)	79.2(3)
N(3)-Fe(1)-N(24)	116.6(4)	N(21)-Fe(1)-N(40)	176.3(4)
N(3)-Fe(1)-N(40)	101.1(3)	N(24)-Fe(1)-N(40)	103.1(4)
N(13)-Fe(1)-N(21)	80.2(3)	Fe(1)-N(40)-C(41)	169.8(9)
N(13)-Fe(1)-N(24)	119.3(3)	N(40)-C(41)-C(42)	180(2)
$\Sigma(\angle) \text{N}(3)$	359.9	$\Sigma(\angle) \text{C}(4)$	360.0
$\Sigma(\angle) \text{N}(13)$	359.4	$\Sigma(\angle) \text{C}(14)$	359.9
$\Sigma(\angle) \text{N}(24)$	359.7	$\Sigma(\angle) \text{C}(25)$	360.0

Die Verzerrung des Eisenzentrums aus der äquatorialen Ebene der drei Guanidingruppen in Richtung des MeCN-Liganden beträgt 37 pm und ist damit deutlich geringer als bei den Mangan-Verbindungen **31** und **32**. Damit wird bestätigt, daß das Ausmaß dieser Verzerrung, wie schon in anderen Tripod-Verbindungen gefunden, im wesentlichen von der Io-

nengröße abhängt, da innerhalb der strukturell vergleichbaren Reihe **31-32-34** das Eisen den geringsten Ionenradius besitzt.^[250]

Der Winkel $\text{N}(21)\text{-Fe}(1)\text{-N}(40) = 176.3(4)^\circ$ zeigt die fast genau lineare Anordnung der axialen Liganden um das Zentralatom. Die drei Winkel $\text{N}_{\text{äq}}\text{-Fe-N}_{\text{äq}}$ (\varnothing : 116.9°) sowie die drei Winkel $\text{N}_{\text{äq}}\text{-Fe-N}(\text{Amin})_{\text{ax}}$ (\varnothing : 79.8°) sind jeweils untereinander nahezu äquivalent. Ebenfalls untereinander von annähernd gleichem Betrag sind die drei Winkel $\text{N}_{\text{äq}}\text{-Fe-N}(\text{MeCN})_{\text{ax}}$ (\varnothing : 100.1°). Diese Mittelwerte unterscheiden sich kaum von den entsprechenden in **31** und **32**.

Die drei äquatorial koordinierten Guanidin-Funktionen sind über kurze, untereinander nahezu äquivalente $\text{Fe-N}_{\text{äq}}$ -Bindungen (\varnothing : 207.6 pm) mit dem Zentralatom verknüpft. Lang im Vergleich dazu sind die beiden axialen Fe-N -Bindungen: $\text{Fe-N}_{\text{ax}}(\text{Amin}) = 225.2(8)$ pm und $\text{Fe-N}_{\text{ax}}(\text{MeCN}) = 216.5(10)$ pm.

Damit sind alle Fe-N -Distanzen gegenüber beiden Mn(II) -Vergleichsstrukturen um etwa 5 pm verkürzt. Dies ist überwiegend auf den geringeren Ionenradius des Eisens und die damit verbundene höhere elektrostatische Anziehungskraft zurückzuführen. Daß der Effekt an den äquatorialen sowie beiden axialen Positionen unterschiedlich stark ausgeprägt ist, spricht dafür, daß neben rein elektrostatischen Wechselwirkungen auch zusätzliche sterische Faktoren im Chelatgerüst und aus den Interaktionen der Donorgruppen untereinander zu berücksichtigen sind.

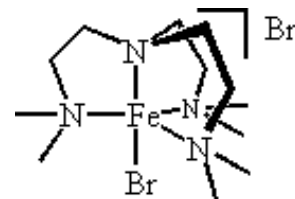
Die Koordination verursacht hier, anders als in **32** gefunden, im MeCN-Liganden mit $\text{C}(41)\text{-N}(40) = 111.8(14)$ pm keine signifikante Verlängerung des C-N-Abstandes gegenüber unkoordiniertem MeCN.

Auch die Koordination an ein härteres Metallzentrum führt nicht zu signifikanten strukturellen Veränderungen an den Guanidingruppen. Wiederum sind die zentralen Kohlenstoff- sowie die Stickstoffatome (Winkelsummen $> 358^\circ$) trigonal-planar koordiniert und die Substituentenebenen gegen das planare Guanidinzentrum um etwa 40° verdrillt. Ebenso wenig unterscheiden sich in den drei Funktionen die von den zentralen Guanidin-Kohlenstoffatomen ausgehenden C-NFe-Bindungen (\varnothing : 131.6 pm) zu den Haftatomen beziehungsweise die sechs C-NMe₂-Bindungen (\varnothing : 137.0 pm) zu den Peripheriegruppen von denjenigen, welche in den bereits beschriebenen Strukturen gefunden wurden.

Es existiert keine vergleichbare Struktur mit einem N₅-Donorsatz in der Literatur. Die Verbindung $[\text{FeBr}(\text{Me}_6\text{tren})]\text{Br}$ ist wegen des Vorliegens eines anionischen Liganden deutlich von **34** verschieden (Tabelle 27).^[248]

Tabelle 27. Vergleich wichtiger Strukturparameter von **34** und [FeBr(Me₆tren)]Br

	34	[FeBr(Me ₆ tren)]Br
Fe-N _{ax} (pm)	225.2(8)	221(1)
∅ (Fe-N _{äq}) (pm)	207.6	215(1)
Fe-(einzähniger Ligand) (pm)	216.5(10)	248.2(3)
d(Fe-E _{äq}) (pm)	21	32

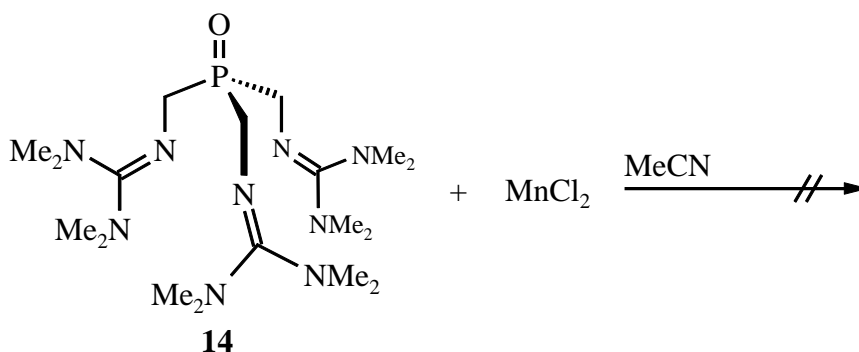
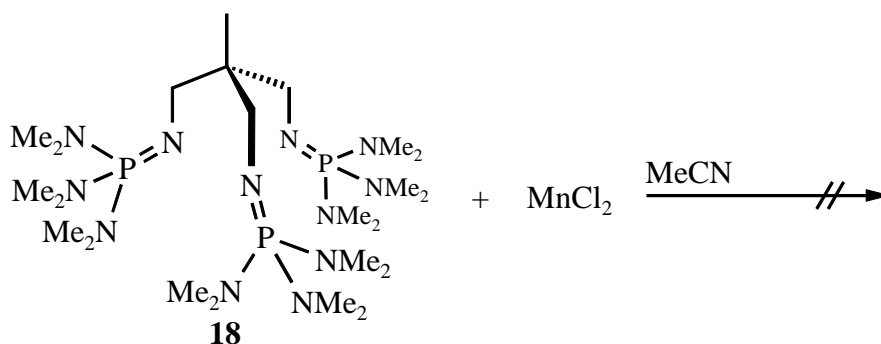


Wegen der geringeren Effektivladung des Zentralions sind dort erwartungsgemäß alle Fe-N-Bindungen länger und auch die Verzerrung des Eisen-Atoms aus der Äquatorialebene E_{äq} ist mit 32 pm deutlich größer.

4.3.4 Weitere Versuche zur Komplexsynthese

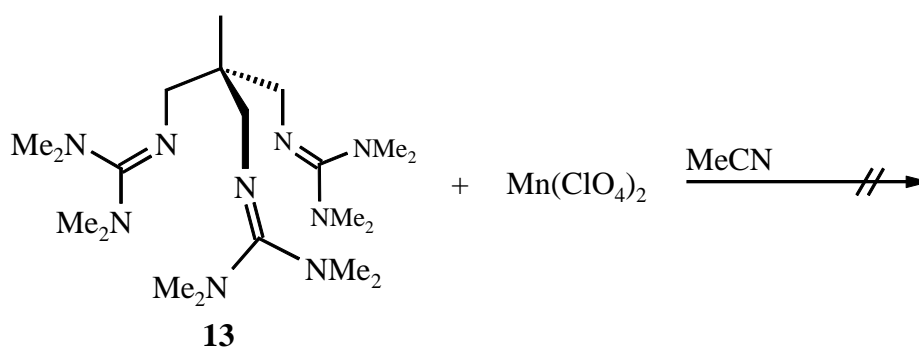
4.3.4.1 Umsetzungen mit anderen Liganden oder Ligand-Salz-Kombinationen

Es wurde versucht, die Liganden **14** und **18** in jeweils äquimolaren Umsetzungen an dehydratisiertes MnCl₂ zu koordinieren:

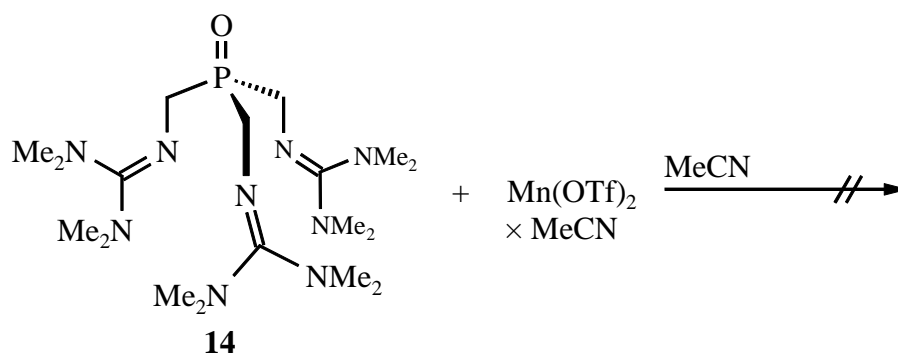
Schema 47. Umsetzung von **14** mit MnCl₂.Schema 48. Umsetzung von **18** mit MnCl₂.

In beiden Fällen wurden luft- und wasserempfindliche Feststoffe isoliert, deren Elementaranalysen nicht mit denen der erwarteten 1:1-Addukte übereinstimmten. Auch andere Untersuchungen gaben keinen Hinweis auf die Struktur oder genaue Zusammensetzung dieser Substanzen. Eine Kristallisation dieser Produkte aus MeCN, Aceton und Alkoholen war nicht möglich.

Auch Umsetzungen der potentiell tridentat-tripodalen Guanidinliganden **13** und **14** mit äquimolaren Mengen dehydratisierter Mn^{II} -Salze, die nichtkoordinierende Anionen enthielten, wurden durchgeführt:



Schema 49. Umsetzung von **13** mit $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$.



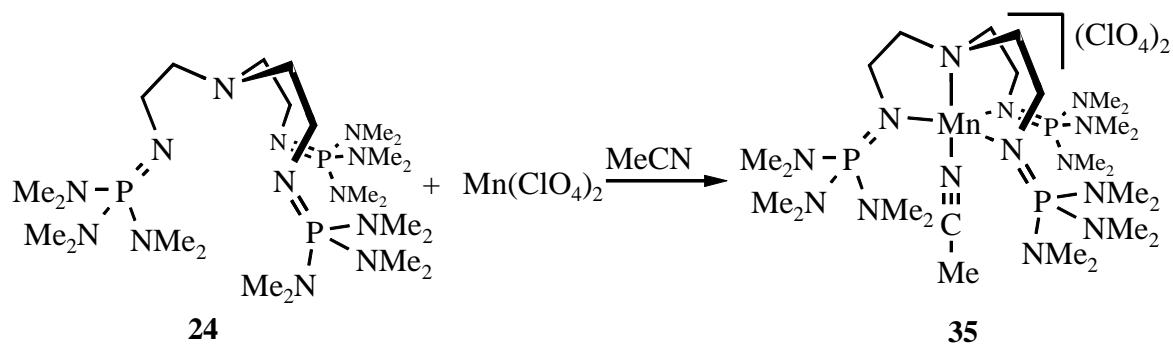
Schema 50. Umsetzung von **14** mit $\text{Mn}(\text{OTf})_2 \times \text{MeCN}$.

Auch in diesen Fällen wurden luft- und wasserempfindliche, unstöchiometrische Feststoffe isoliert, deren Elementaranalysen nicht mit denen der erwarteten 1:1-Addukte übereinstimmten. Eine Kristallisation dieser Produkte aus MeCN, Aceton und Alkoholen war nicht möglich.

Ob in den beschriebenen Fällen die erwarteten Verbindungen nicht gebildet wurden oder nur von Nebenprodukten nicht getrennt werden konnten, läßt sich anhand der erhaltenen Daten nicht entscheiden. Denkbar wäre jedoch auch, daß die in allen Fällen verwendeten sterisch anspruchsvollen Liganden nicht mit drei Donorgruppen an die Metallzentren koordinieren können. Wenn dann eine Besetzung der folglich freien Koordinationsstellen durch das Solvens die Verbindungen nicht hinreichend stabilisiert, könnten beispielsweise

zum Teil über einen mehrzähligen Liganden querverbundene Oligo- oder Polymere unterschiedlicher Stöchiometrie entstehen.

Ebenfalls mit wasserfreien Mangan(II)-Salzen nichtkoordinierender Anionen umgesetzt wurde der Ligand **24**:

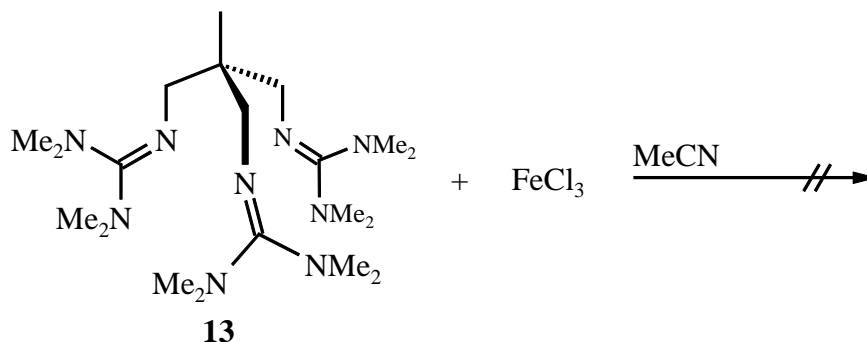


Schema 51. Umsetzung von **24** mit $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$.

Als Produkt wurde ein farbloser Feststoff erhalten, der sich an der Luft nach kurzer Zeit braun verfärbt und sich beim Versuch einer Lösung in Wasser unter Metallatfällung zersetzt. Das IR-Spektrum der Verbindung ähnelt dem des protonierten Liganden. Die Elementaranalyse entspricht den für die abgebildete Verbindung **35** berechneten Werten. Da jedoch keine Kristalle aus MeCN erhalten werden konnten, wurde in analoger Weise das Salz $\text{Mn}(\text{OTf})_2 \times \text{MeCN}$ mit dem Liganden **24** umgesetzt. Beim Versuch, das dabei erhaltene Produkt aus MeCN umzukristallisieren, wurden, wie erwähnt (vgl. 4.2.2.3), Kristalle der Verbindung $\mathbf{24} \times 3\text{HOTf}$ erhalten. Dies zeigt, daß auch die Komplexbildung der stark basischen Oligoiminophosphorsäuretriamid-Funktion an $\text{Mn}(\text{II})$ keine Stabilisierung gegen eine mögliche, durch Abstraktion eines Protons vom Solvens eingeleitete Zersetzung bietet.

4.3.4.2 Umsetzungen mit dreiwertigen Eisensalzen

Der Ligand **13** wurde mit einer stöchiometrischen Menge wasserfreiem FeCl_3 umgesetzt:



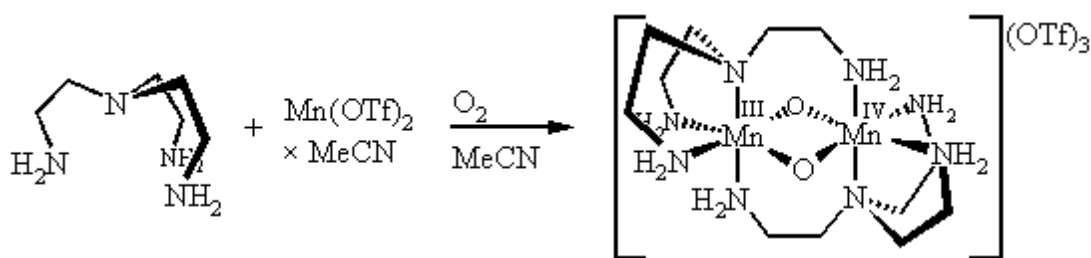
Schema 52. Umsetzung von **13** mit FeCl_3 .

hin. Somit waren auf diesem Wege keine dinuclearen Komplexe mit verbrückenden Acetato-, Hydroxo- oder Oxo-Liganden zugänglich.

Direkte Umsetzungen mit $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ als höhervalenter Manganvorstufe in Anwesenheit potentieller Brückenliganden wurden ebenfalls durchgeführt. In Anlehnung an das Verfahren von Wieghardt^[252] zur Synthese des $\text{Me}_3\text{-TACN}$ -Komplexes wurde auch eine Umsetzung des Liganden **11** in 85 % EtOH mit $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ versucht. Dabei kam es jedoch sofort zur Bildung eines schwarzbraunen, flockigen Metallat-Niederschlags. Ein der Me_3TACN -Verbindung analoger, löslicher Komplex konnte nicht isoliert werden.

Der Versuch, den Liganden **11** unter Schutzgas in trockenem MeCN als Solvens mit $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ umzusetzen, führte dagegen, wie beim gleichartigen Versuch mit $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, zu einer klaren, tiefbraun gefärbten und extrem luftempfindlichen Lösung. Daraus konnte auch nach längerem Ruhigstellen bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in hochkonzentrierter Lösung kein Produkt auskristallisiert werden. Nach vollständiger Entfernung des Solvens verblieb davon ein klebriger Feststoff, dessen spektrale und analytische Daten, ebenfalls analog, nur auf unspezifische Zersetzung hindeuteten.

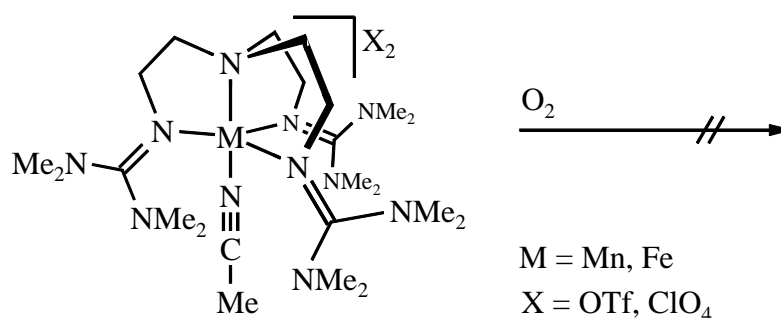
Schließlich wurden auch Versuche unternommen, die Komplexe **31-34** nachträglich zu oxidieren. Literaturbekanntes Beispiel für dieses Vorgehen ist die Synthese des Bis(μ -oxo)bis(2,2',2''-trisaminoethylamin)dimangan(III,IV)-Kations, das durch Rühren einer Mischung von $\text{Mn}(\text{OTf})_2 \times \text{MeCN}$ mit der 1.25-fachen Menge tren in MeCN an der Luft entsteht:^[253]



Schema 54. Darstellung des Bis(μ -oxo)bis(2,2',2''-trisaminoethylamin)dimangan(III,IV)-Tris(triflats).

Bei analoger Versuchsdurchführung mit **15** als Ligand konnte jedoch kein Produkt isoliert werden. Stets wurde ausschließlich die Bildung eines schwarzen Niederschlages beobachtet, der nur noch in Säuren löslich war und bei dem es sich somit wahrscheinlich um $\text{MnO}(\text{OH})_2 \times x(\text{H}_2\text{O})$ handelt.

Auch Umsetzungen gemäß dem folgenden allgemeinen Schema 55 wurden erprobt:



Schema 55. Allgemeines Schema der Versuche zur Synthese höhervalerter, verbrückter Komplexe durch Oxidationen mit Sauerstoff.

Mit Mn(II) als Zentralatom in MeCN wurde sowohl mit dem Triflat **32** als auch mit dem Perchlorat **33** eine farblose Lösung erhalten, die sich nach Einleiten von trockenem Sauerstoff binnen kurzer Zeit grün färbte. Die nach Entfernen des Solvens verbleibenden, grünstichigen Feststoffe ergaben bei erneuter Zugabe von Sauerstoff-freiem MeCN unter Schutzgas wiederum grüne Lösungen, wodurch eine reversible Gleichgewichtsreaktion ausgeschlossen wurde. Die Lösungen selbst waren wasserempfindlich und zersetzten sich unter Fällung eines schwarzen Niederschlags, bei dem es sich wahrscheinlich um $\text{MnO}(\text{OH})_2 \times x(\text{H}_2\text{O})$ handelt.

Bei Untersuchungen der erhaltenen Feststoffe erwiesen sich diese jedoch gemäß den IR-Spektren und den Elementaranalysen als nahezu reine Edukte. Auch bei längeren Reaktionszeiten mit Sauerstoff änderte sich am Ergebnis der Versuche nichts. Aus Lösungen der Feststoffe in MeCN unter Sauerstoffatmosphäre konnten bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ farblose Kristalle des Edukts erhalten werden. Bei analoger Versuchsdurchführung mit dem Eisen(II)-Komplex **34** wurde ebenfalls nur Edukt reisoliert.

Durchführung der Umsetzungen von **33** mit trockenem Sauerstoff in Aceton oder EtOH führte zu braunen, wasserempfindlichen Lösungen, aus denen nach Entfernen des Solvens braune Feststoffe erhalten wurden. Die IR-Spektren sowie die Elementaranalysen wiesen diese jedoch ebenfalls als durch unspezifische Zersetzungsprodukte verunreinigten Eduktkomplex **33** aus. Versuchte Oxidationen von **32** mit Überschüssen $\text{Me}_3\text{Si-O-O-SiMe}_3$, Ph-I=O ^[254,255] oder Ph-I=N-Tos in trockenem MeCN führten ebenfalls nur zu unspezifischen Produkten der Zersetzung.

4.3.5 Cyclovoltammetrische Messungen

Durch cyclovoltammetrische Messungen (in Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Chem. J. Plackmeyer, AK Elschenbroich, Universität Marburg durchgeführt) sollte versucht werden, die Ursachen der Schwierigkeiten bei der Darstellung höhervalenter Komplexe von Oligoguanidinen zu klären. Dazu wurde die strukturell vergleichbare Reihe der Komplexe **31**-**32**-**34** herangezogen.

Die Messungen wurden bei Raumtemperatur in trockenem MeCN unter Schutzgasatmosphäre mit 0.1M Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz gegen eine Kalomelelektrode als Standard und mit einer Glas-Karbon-Arbeits Elektrode (Durchmesser 2 mm) sowie einer Platin-Gegenelektrode durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 28 aufgeführt.

Tabelle 28. Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen von **31**, **32** und **34** bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} im Meßbereich von -2.5 bis $+1.4 \text{ V}$ bei Raumtemperatur. Angegeben sind das anodische Spitzenpotential E_{pa} , das kathodische Spitzenpotential E_{pc} , deren Differenzbetrag $\Delta E = |E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}|$ und das Halbstufenpotential $E_{1/2} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$ (jeweils in Volt) sowie das Verhältnis der anodischen und kathodischen Spitzenströme $i_{\text{a}}/i_{\text{c}}$.

	Reversible Welle					Irreversible Welle				
	E_{pa}	E_{pc}	$E_{1/2}$	ΔE	$i_{\text{a}}/i_{\text{c}}$	E_{pa}	E_{pc}	$E_{1/2}$	ΔE	$i_{\text{a}}/i_{\text{c}}$
31	0.53(3)	0.42(1)	0.47	0.11	1	1.03(2)	0.81(1)	0.92	0.22	4
32	0.93(1)	0.85(1)	0.89	0.08	1		-2.29(1)			
34	0.57(1)	0.47(1)	0.52	0.10	1		-2.09(1)			

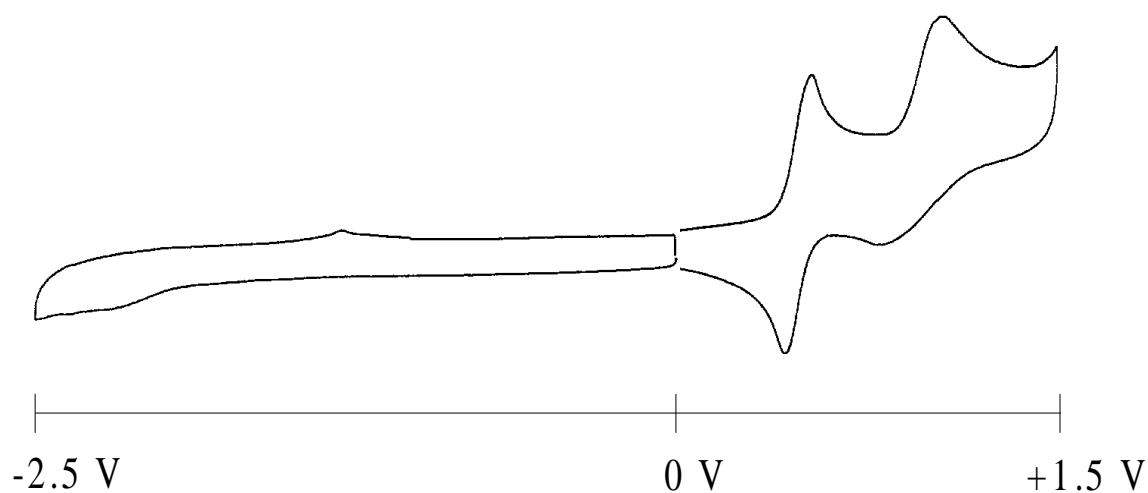


Abbildung 71. Cyclovoltammogramm von **31** bei Raumtemperatur und einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} zwischen -2.5 und $+1.5 \text{ V}$.

Das Cyclovoltammogramm (Abbildung 71) von **31** zeigt bei Raumtemperatur und einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} im Reduktionsbereich zwischen -2.5 und 0 V keine, im Oxidationsbereich zwischen 0 und $+1.5 \text{ V}$ dagegen zwei Wellen.

Für die erste davon beträgt das Halbstufenpotential $E_{1/2} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2 = +0.47 \text{ V}$. Das Verhältnis der Spitzenströme i_a/i_c hat den Betrag 1 und ändert sich auch nicht bei einer Variation der Vorschubgeschwindigkeit zwischen 50 und 500 mV s^{-1} , weshalb dieser Elektronenübergang, trotz der Abweichung des Differenzbetrages zwischen den Spitzenpotentialen $\Delta E = |E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}| = 0.11 \text{ V}$ vom idealen Wert 0.056 V , als quasi-reversibel bezeichnet werden kann.^[256-260]

Die zweite Welle liegt mit $E_{1/2} = +0.92 \text{ V}$ bei deutlich höherem Potential und kann, allein aufgrund der starken Abweichung des Verhältnisses $i_a/i_c = 4$ vom Idealwert, als irreversibel bezeichnet werden. Der Grund für diese Irreversibilität ist vermutlich eine schnelle Zersetzung der bei der zweiten Oxidation entstandenen Spezies.

Unter der - besonders bei Berücksichtigung der Fehlergrenzen plausiblen - Annahme eines Einelektronenüberganges sowie der Voraussetzung, daß der Elektronentransfer keine Folgereaktionen nach sich zieht,^[260] kann die erste, quasi-reversible Oxidationswelle dem Übergang $\text{Mn(II} \rightarrow \text{III)}$ zugeordnet werden. Die zweite Welle könnte dann folgerichtig einem Übergang $\text{Mn(III} \rightarrow \text{IV)}$ zugeordnet werden, wobei die dabei entstehende Mn(IV) -Spezies von sehr geringer Stabilität wäre.

Prinzipiell denkbar wäre jedoch als Ursache der irreversiblen Oxidationswelle auch eine Oxidation des Chloridions unter Bildung von molekularem Chlor (Normalpotential $E_0[\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{e}^-] = +1.35827 \text{ V}$ ^[261]). Dabei bliebe jedoch fraglich, warum unter den Bedingungen des Experiments das Potential dieses Übergangs so stark erniedrigt wird.

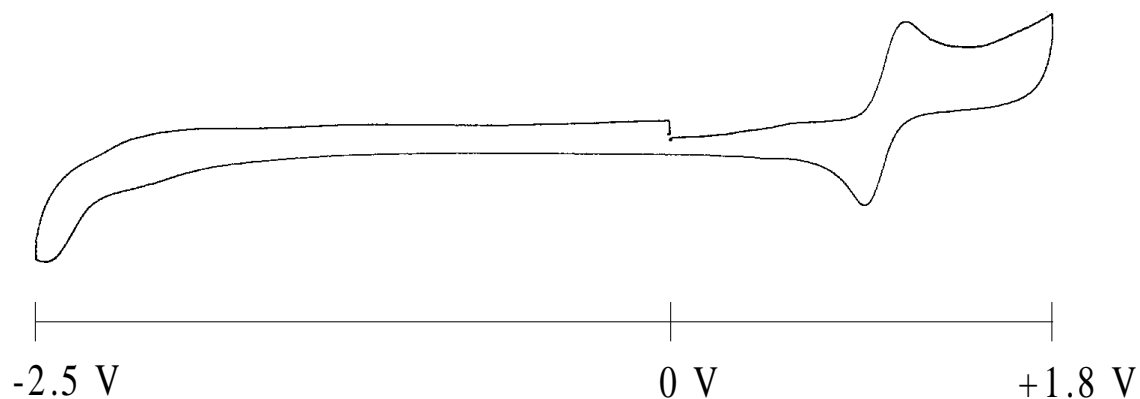


Abbildung 72. Cyclovoltammogramm von **32** bei Raumtemperatur und einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} zwischen -2.5 und $+1.8 \text{ V}$.

Für den Komplex **32** wird im Reduktionsbereich zwischen -2.5 und 0 V eine schwach ausgeprägte Welle gefunden, von der überdies nur ein kathodisches Spitzenpotential $E_{pc} = -2.29(1)$ V bestimmbar ist (Abbildung 72). Wegen seiner geringen Intensität und auch seiner Lage am Rande des Meßbereichs scheint es zu gewagt, diesen offensichtlich irreversiblen Übergang dem Reduktionsprozeß $Mn(II \rightarrow I)$ zuzuordnen. Möglicherweise ist diese Welle auch auf Zersetzungsprodukte des Solvens aufgrund der wiederholten Messungen oder andere Verunreinigungen zurückzuführen.

Im Oxidationsbereich tritt bei **32** zwischen 0 und $+1.8$ V im Gegensatz zu **31** nur eine Welle auf. Diese ist zu deutlich höherem Potential von $E_{1/2} = +0.89$ V verschoben, weist jedoch mit $\Delta E = 0.08$ V und einem im Bereich von 50 bis 500 $mV s^{-1}$ von der Vorschubgeschwindigkeit unabhängigen Verhältnis $i_a/i_c = 1$ alle Anzeichen eines quasi-reversiblen Eielektronenüberganges auf. In Analogie zu der Interpretation bei **31** wäre dieser ebenfalls dem Übergang $Mn(II \rightarrow III)$ zuzuordnen.

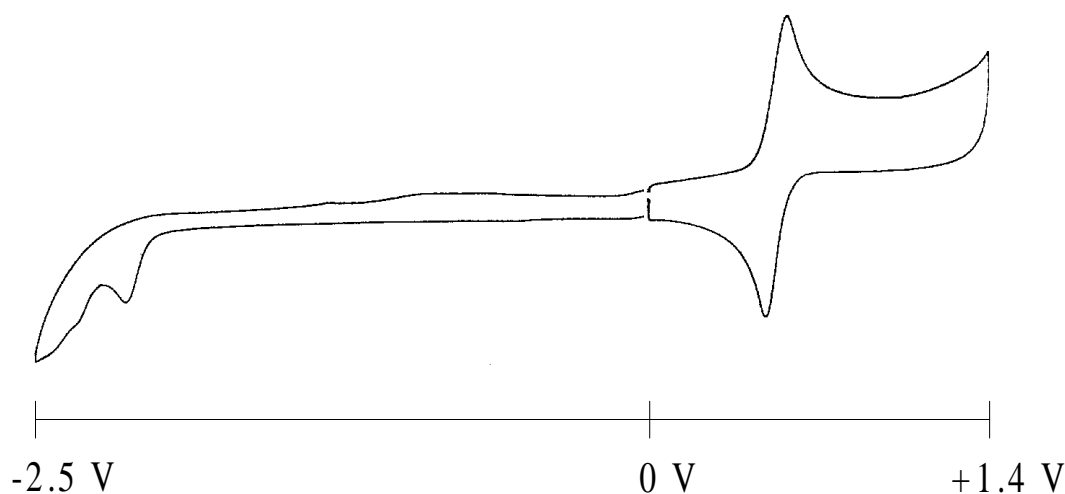


Abbildung 73. Cyclovoltammogramm von **34** bei Raumtemperatur und einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 $mV s^{-1}$ zwischen -2.5 und $+1.4$ V.

Der Komplex **34** zeigt sehr ähnliche elektrochemische Charakteristika wie **32**. Auch dort wird im Reduktionsbereich zwischen -2.5 und 0 V eine schwache irreversible Welle gefunden, von der ebenfalls nur ein kathodisches Spitzenpotential $E_{pc} = -2.09(1)$ V bestimmbar ist (Abbildung 73). Dieser offensichtlich irreversible Übergang kann wegen der geringen Intensität und der Lage am Rande des Meßbereichs nur unter Vorbehalt dem Reduktionsprozeß $Fe(II \rightarrow I)$ zugeordnet werden. Ähnlich wie schon in **32** ist diese Welle möglicherweise auch durch Zersetzungsprodukte des Solvens aufgrund der wiederholten Messungen oder andere Verunreinigungen verursacht.

Wie bei **32** wird auch hier im Oxidationsbereich zwischen 0 und +1.4 V nur eine Welle bei allerdings deutlich niedrigerem Potential von $E_{1/2} = +0.52$ V beobachtet, die mit $\Delta E = 0.10$ V und einem zwischen 50 und 500 mV s^{-1} von der Vorschubgeschwindigkeit unabhängigen Verhältnis $i_a/i_c = 1$ ebenfalls als quasi-reversibel eingestuft werden kann. Unter den erwähnten Voraussetzungen kann diese entsprechend auf einen Übergang $\text{Fe(II} \rightarrow \text{III)}$ zurückgeführt werden.

Die Normalpotentiale^[261] $E_0[\text{Mn(II} \rightarrow \text{III)}] = +1.54$ V und $E_0[\text{Fe(II} \rightarrow \text{III)}] = +0.771$ V stimmen in der relativen Lage zueinander sowie in ihrer Differenz gut mit den bei **32** und **34** gefundenen Werten überein und belegen eine erleichterte Oxidation in Anwesenheit des Liganden **15**.

Akzeptiert man also die getroffenen, plausiblen Zuordnungen der Übergänge und berücksichtigt auch die tabellierten Normalpotentiale, so sind diese Befunde konsistent mit folgender Interpretation:

- Der tetradentate Ligand **15** führt aufgrund der Donorwirkung seiner funktionellen Gruppen zu einer Erniedrigung des Oxidationspotentials von $\text{Mn(II} \rightarrow \text{III)}$ im Vergleich zum Normalpotential.
- Im Falle der Verbindung **31** wird durch die zusätzliche Anwesenheit des anionischen Chloroliganden im Komplex die Oxidation $\text{Mn(II} \rightarrow \text{III)}$ am stärksten begünstigt. Die zweite, irreversible Welle, zuzuordnen wahrscheinlich einem Übergang $\text{Mn(III} \rightarrow \text{IV)}$, führt darin zu einer instabilen Spezies, die sich schnell zersetzt. Eine Reduktion des Komplexes, entsprechend einem Übergang $\text{Mn(II} \rightarrow \text{I)}$, wird im Meßbereich nicht beobachtet.
- In Abwesenheit anionischer Liganden, wie im Falle der Verbindung **32**, werden die Oxidationen $\text{Mn(II} \rightarrow \text{III)}$ und $\text{Mn(III} \rightarrow \text{IV)}$ weniger stark erleichtert, wodurch die entsprechenden Wellen zu höheren Potentialwerten verschoben sind und ein Übergang $\text{Mn(III} \rightarrow \text{IV)}$ im untersuchten Potentialbereich nicht beobachtet wird. Auch in diesem Fall wird eine Reduktion der Verbindung, entsprechend einem Übergang in die ungünstige Oxidationsstufe +1, im Meßbereich nicht eindeutig beobachtet.
- Im analogen Eisen(II)-Komplex **34** ist der Übergang zur Oxidationsstufe +3, wie bereits die jeweiligen Normalpotentiale deutlich zeigen, prinzipiell gegenüber der Mn(II) -Verbindung **32** erleichtert. Dies kommt entsprechend im niedrigeren Oxidationspotential von +0.5 V zum Ausdruck. Auch hier deutet die irreversible Welle am Ende des Reduktionsbereiches darauf hin, daß ein möglicher Übergang zur Oxidationsstufe +1 wahrscheinlich zu einer instabilen Spezies führt.

Unter der erwähnten, im vorliegenden Falle sehr wahrscheinlichen Voraussetzung, daß die Elektronenübergänge zu keinen wesentlichen Konstitutionsänderungen führen, kann somit eine *elektrochemische Reversibilität* der Redoxprozesse angenommen werden. Die *chemische Stabilität* der oxidierten Spezies kann daraus allerdings nur relativ zur Zeitskala des Experiments gefolgert werden. Die Tatsache, daß bei Versuchen der Umsetzung von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ mit dem Liganden **15** eine Substanz gebildet wird, die sich binnen weniger Stunden zersetzt, kann als Hinweis darauf angesehen werden, daß die oxidierte Spezies tatsächlich nur metastabil ist.

Ein Vergleich (Tabelle 29) der gemessenen Halbstufenpotentiale mit denen anderer Liganden (Abbildung 75) zeigt darüber hinaus, daß die in **31**, **32** und **34** gefundenen Werte für die Oxidation relativ hoch sind, der Ligand **15** den Übergang in eine höhere Oxidationsstufe also nur wenig erleichtert, beziehungsweise diese nur relativ schlecht stabilisiert.^[262-266] So werden mit anderen Liganden teilweise wesentlich niedrigere Potentialgrenzen für den Übergang $\text{M(II} \rightarrow \text{III)}$ gefunden. Zwar handelt es sich dabei meist um anionische Liganden, aber auch mit Neutralliganden werden schon deutlich niedrigere Werte für den Übergang $\text{M(II} \rightarrow \text{III)}$ erreicht als in **31**, **32** und **34**.

Zu berücksichtigen sind bei der Beurteilung dieser Fälle jedoch nicht nur die unterschiedlichen Donorqualitäten der komplexierenden Gruppen, sondern immer auch die starke Beeinflussung der Redox Eigenschaften durch sterische Faktoren.^[267]

Ein Beispiel dafür bilden die Komplexe des Trisanions von Tris(*N-tert*-butylcarbamoyl)methyl)amin mit Ni(II) , Co(II) und Fe(II) .^[268,269] Die dort vorliegenden trigonal-pyramidalen Komplexe des trisanionischen Liganden mit zwei als sp^2 -hybridisiert zu betrachtenden Zentren im Gerüst sind zwar strukturell nicht direkt mit **31**, **32** und **34** vergleichbar, zeigen jedoch sehr ähnliches chemisches und elektrochemisches Verhalten.

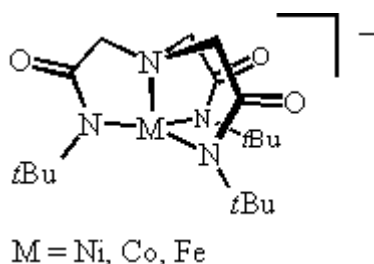


Abbildung 74. Komplexe des Trisanions von Tris(*N-tert*-butylcarbamoyl)methyl)amin.

Auch bei diesen Komplexen werden (außer für die Fe(II) -Verbindung) reversible Oxidationswellen in den Cyclovoltammogrammen gefunden. Eine Isolierung von höhervalenten Metallkomplexen war jedoch, trotz dreier Amidat-Donorfunktionen, nicht möglich. Bei hinreichend geringen Vorschubgeschwindigkeiten (10 mV s^{-1}) wurde für die Ni(II) -Verbindung ein Übergang der reversiblen in eine irreversible Welle beobachtet.^[270]

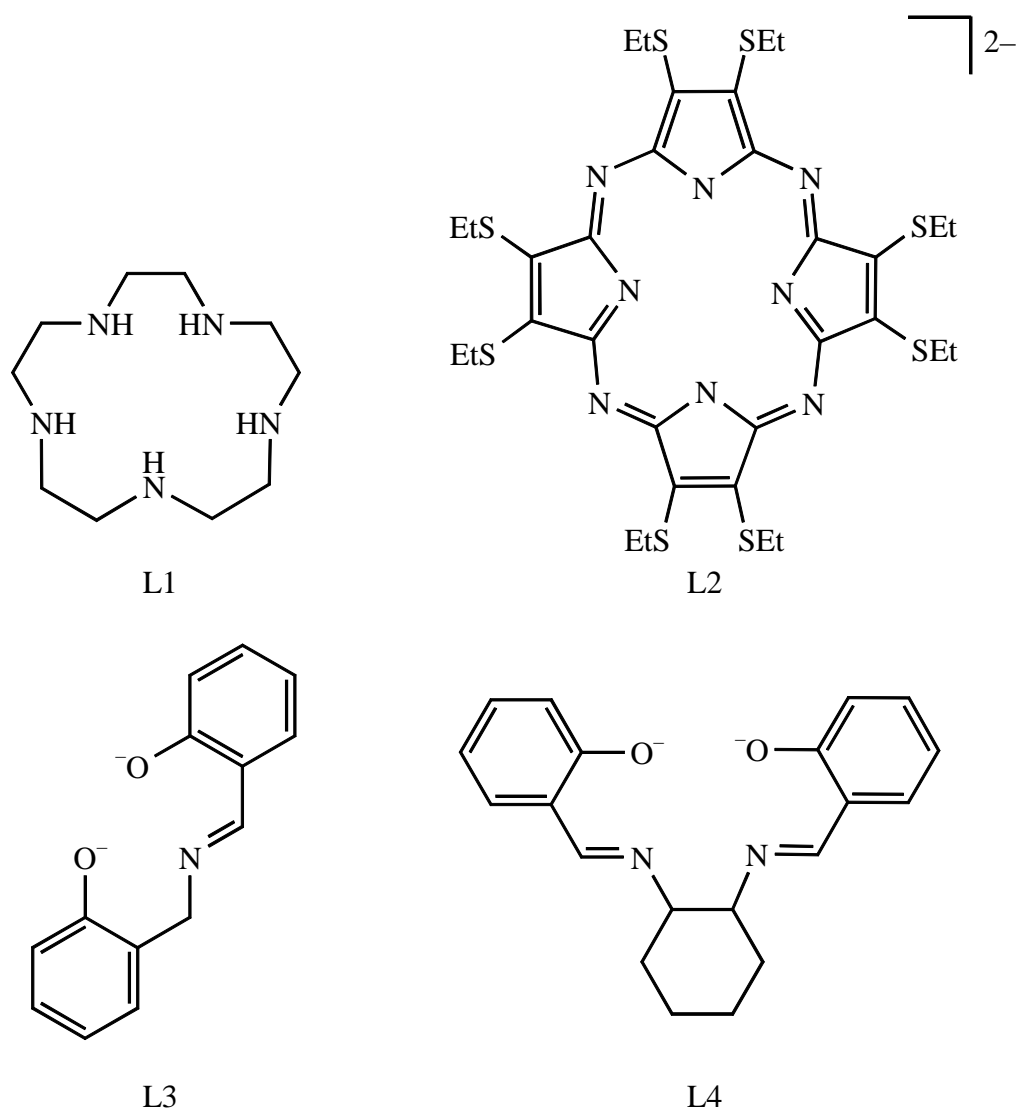


Abbildung 75. Literaturbeispiele für Liganden monomerer Mangan- und Eisenkomplexe, für die das Halbstufenpotential des Übergangs $\text{M(II} \rightarrow \text{III)}$ bekannt ist.

Tabelle 29. Monomere Mangan- und Eisenkomplexe der in Abbildung 75 gezeigten Liganden und Werte für das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ des Übergangs $\text{M(II} \rightarrow \text{III)}$ (V). Zum Vergleich sind zusätzlich die entsprechenden Potentiale von **31**, **32** und **34** angegeben.

Komplex	$E_{1/2}$ $\text{M(II} \rightarrow \text{III)}$ (V)	Solvens
$[\text{Fe}(\text{L1})\text{Cl}_2](\text{PF}_6)$ ^[262]	−0.17	MeCN
34	+0.52	MeCN
$[\text{Mn}(\text{L2})\text{Cl}]$ ^[263]	+0.055	CH_2Cl_2
$[\text{Mn}(\text{L3})(\text{OH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})](\text{ClO}_4)$ ^[264]	−0.15	MeCN
$[\text{Mn}(\text{L4})_2]$ ^[266]	−1.14	MeCN
31	+0.47	MeCN
32	+0.89	MeCN

Als möglicher Grund für diese mangelnde Stabilität und die hohen Halbstufenpotentiale für den Übergang $M(II \rightarrow III)$ wird die sterische Spannung in den (jeweils zwei als sp^2 -hybridisiert zu betrachtende Zentren enthaltenden) Chelatringen vorgeschlagen, die durch die mit einer Bindung an höhervalente Zentralatome einhergehende M-N-Bindungsverkürzung noch weiter erhöht wird.

Gestützt wird diese Deutung durch von Schrock dargestellte, trigonal-monopyramidale Triamidoamin- $M(III)$ -Komplexe.^[271-273]

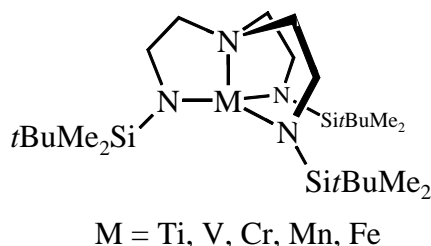


Abbildung 76. Beispiele von Schrock dargestellter Triamidoamin- $M(III)$ -Komplexe.^[271]

Diese enthalten ebenfalls sperrige $tBuMe_2Si$ -Gruppen in der Peripherie, die die freie Koordinationsstelle abschirmen und damit die trigonal-monopyramidale Koordinationsform erzwingen. Die Chelatringe weisen hingegen, wie auch im Fall der Komplexe des Liganden **15**, jeweils nur ein als sp^2 -hybridisiert zu betrachtendes Zentrum auf. Die somit geringere Spannung in den Chelatringen ermöglicht auch die Darstellung von Komplexen, die das Zentralatom in der Oxidationsstufe +3 enthalten.

Berücksichtigt man neben diesen Sachverhalten zusätzlich die Ergebnisse der Strukturanalysen, so kommt man für die Oligoguanidinkomplexe **31**, **32** und **34** des Liganden **15** zu sehr plausiblen Aussagen:

- Der Ligand **15** ist sterisch äußerst anspruchsvoll.
- Der Schwerpunkt des sterischen Drucks ist nicht unmittelbar an den Donorzentren selbst angesiedelt, wie etwa bei Me_6tren -Komplexen.
- Auch die sterische Spannung in den Chelatringen ist in diesen Komplexen sehr wahrscheinlich nur von untergeordneter Bedeutung.
- Dominierend dagegen sind die sterischen Wechselwirkungen in der Peripherie der Tetramethylguanidin-Funktion. Dort - zwischen den Dialkylaminogruppen der einzelnen Donorgruppen - kommt es durch verkürzte M-N(Guanidin)-Abstände zu einer starken Erhöhung der sterischen Kompression. Diese ist letztendlich sehr wahrscheinlich Ursache der hohen Redoxpotentiale von **31**, **32** und **34** sowie der Schwierigkeiten bei der Darstellung von Komplexen mit kleineren, hochgeladenen Metallionen.

4.4 Zink-Komplexe

Parallel zur Synthese der Mangan- und Eisenkomplexe wurden den eingangs vorgestellten Leitstrukturen entsprechende Liganden mit Zinksalzen umgesetzt. Auch hier lag der Schwerpunkt aus dem benannten Grund - den toxischen Hydrolyseprodukten von Oligoiminophosphorsäuretriamiden - auf der Synthese von Oligoguanidinkomplexen.

4.4.1 Synthese und Eigenschaften der Oligoguanidinkomplexe

a) Synthese

Vorversuche zeigten auch hier, daß bei Umsetzungen der Liganden mit hydratisierten Metallsalzen sofort in MeCN unlösliche Niederschläge von Metallhydroxid gebildet wurden. Die Synthese der Zinkkomplexe wurde deshalb, analog zur Synthese der entsprechenden Mangan- und Eisenkomplexe, unter wasserfreien Bedingungen durchgeführt. Dabei lieferten auch Umsetzungen in MeOH oder EtOH dieselben Resultate wie in MeCN. Da jedoch die Metallhydroxide in den Alkoholen löslich, in MeCN hingegen unlöslich sind, erwies sich dieses Solvens doch als am besten geeignet, um eventuelle Verunreinigungen sofort abtrennen zu können. Die nachfolgend in Kapitel 4.4.2 aufgeführten Komplexe fielen dabei in guten Ausbeuten (> 80 %) an. Einkristalle für die Strukturanalysen wurden aus heißgesättigten Lösungen in trockenem MeCN durch Kühlung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewonnen.

b) Eigenschaften

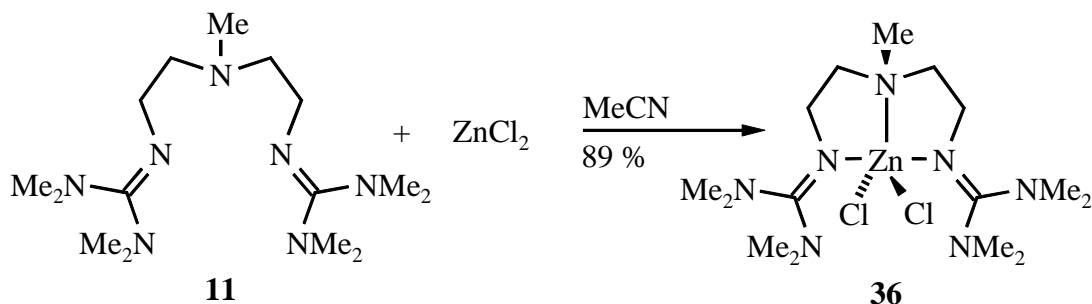
Die Komplexe fallen als erwartungsgemäß farblose, wenig hygroskopische und an der Luft stabile Feststoffe an. In ihren Löslichkeitseigenschaften unterscheiden sie sich nicht von den analogen Mangan- und Eisenverbindungen, lösen sich also sehr gut in trockenem MeCN, CHCl_3 , MeOH und EtOH. In unpolaren Solventien wie Aromaten, Kohlenwasserstoffen und Ethern sind sie unlöslich.

Auch die spektroskopischen Charakteristika (IR, MS, UV) stimmen genau mit denen überein, die bei den bisher vorgestellten Komplexen gefunden wurden. Zusätzlich wurden die diamagnetischen Verbindungen auch NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurden sowohl in CD_3CN als auch in CDCl_3 immer sehr breite, schlecht aufgelöste Signale erhalten, die gemäß Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen durch schnelle Konformationsänderungen und/oder Austauschreaktionen zwischen gebundenen und ungebundenen Donorgruppen in den gelösten Verbindungen verursacht werden. In bei Raumtemperatur aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektren wurden häufig, trotz der Verwendung sehr konzentrierter Proben, nur die Signale der Guanidin-Methylgruppen beobachtet.

4.4.2 Dargestellte Oligoguanidinkomplexe

4.4.2.1 Dichloro{methyldi(2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}zink(II) **36**

Durch eine stöchiometrische Umsetzung von Ligand **11** mit ZnCl_2 in trockenem MeCN ließ sich in guter Ausbeute von 89 % die Verbindung **36** darstellen:



Schema 56. Darstellung von **36**.

Wie die analogen Mangan- und Eisenverbindungen **26** und **27** ist Verbindung **36** jedoch nicht hydrolysestabil und zersetzt sich in Wasser sofort unter Bildung eines weißen, flockigen Niederschlags von Zinkhydroxid.

Die Zusammensetzung der Verbindung **36** ist elementaranalytisch bestätigt. Im EI-Massenspektrum tritt wiederum ein Molekülionensignal auf, das die abgebildete, molekulare Struktur nahelegt. Das IR-Spektrum stimmt im Bereich $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ mit denen der Verbindungen **26** und **27** gut überein.

Literaturbekannt sind nur zwei Zinkkomplexe von Liganden ähnlicher Struktur, nämlich die Verbindung $[\text{ZnCl}_2(\text{Me}_5\text{dien})]$ ^[232] sowie das (μ -Hydrido)-(pentamethyldiethylentriamin)-chlorozinktrihydrogallium:^[274]



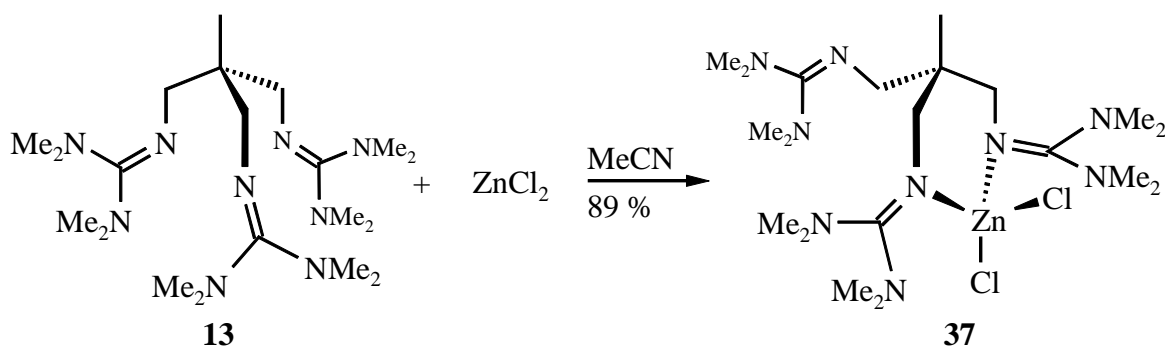
Abbildung 77. $[\text{ZnCl}_2(\text{Me}_5\text{dien})]$ ^[232] und (μ -Hydrido)-(pentamethyldiethylentriamin)-chlorozinktrihydrogallium.

$[\text{ZnCl}_2(\text{Me}_5\text{dien})]$ wird ohne strukturelle Charakterisierung derselbe Aufbau wie **36** zugewiesen. Auch hinsichtlich ihres Löslichkeitsverhaltens entsprechen sich beide Verbindungen weitgehend.

Für $(\mu\text{-Hydrido})\text{-(pentamethyldiethylentriamin)-chlorozinktrihydrogallium}$ ist der analoge Aufbau auch anhand einer Kristallstrukturanalyse belegt. In der sehr empfindlichen Verbindung dient die $[\text{ZnCl}(\text{Me}_5\text{dien})]^+$ -Einheit jedoch nur zur Stabilisierung des GaH_4^- -Liganden.

4.4.2.2 Dichloro{1,1,1-tris(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)methyl)ethan}zink(II) **37** und Struktur im Kristall

Auch hier wurde versucht, durch Variation des Donorsatzes zu Komplexen mit hydrolysestabiler Metall-Ligand-Bindung gelangen. Daher wurde der Ligand **13** mit ZnCl_2 umgesetzt und in 89 % Ausbeute **37** erhalten:



Schema 57. Darstellung von **37**.

Die hier allerdings ebenfalls gefundene Instabilität des Komplexes gegen eine Ausfällung von Metallhydroxid in wässriger neutraler oder alkalischer Umgebung steht dabei nicht nur im Einklang mit jener der Verbindung **30**, sondern wurde auch bei Zink-Komplexen substituierter (und ebenfalls auf dem Neopentan-Gerüst basierender) tame-Liganden gefunden.^[53,244]

Die Zusammensetzung von **37** ist durch eine Elementaranalyse bestätigt. Im EI-Massenspektrum kann das Signal mit dem größten m/z -Wert einem Fragment $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$ zugeordnet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur erscheinen die Methylenprotonen als einzelnes, breites Signal, was sowohl durch eine hochsymmetrische Struktur mit drei gebundenen „Armen“ als auch durch eine schnelle Austauschreaktion von koordinierten und nichtkoordinierten Donorzentren verursacht werden könnte. Für die Zink-Komplexe des entsprechenden Dimethylamino-substituierten Liganden Me_6tame ergaben NMR-Untersuchungen bei Raumtemperatur dagegen eine Inäquivalenz der Methylengruppen, woraus dort direkt auf das Vorliegen einer „dangling-arm“-Struktur geschlossen wurde.^[53,244]

Daß in **37** jedoch im Festkörper tatsächlich, wie auch in der entsprechenden Manganverbindung **30**, nur zwei der drei Donorfunktionen koordiniert sind, konnte kristallstrukturanalytisch belegt werden und spricht für eine schnelle Austauschreaktion als Ursache der im NMR-Spektrum gefundenen Äquivalenz aller drei Ligandarme.

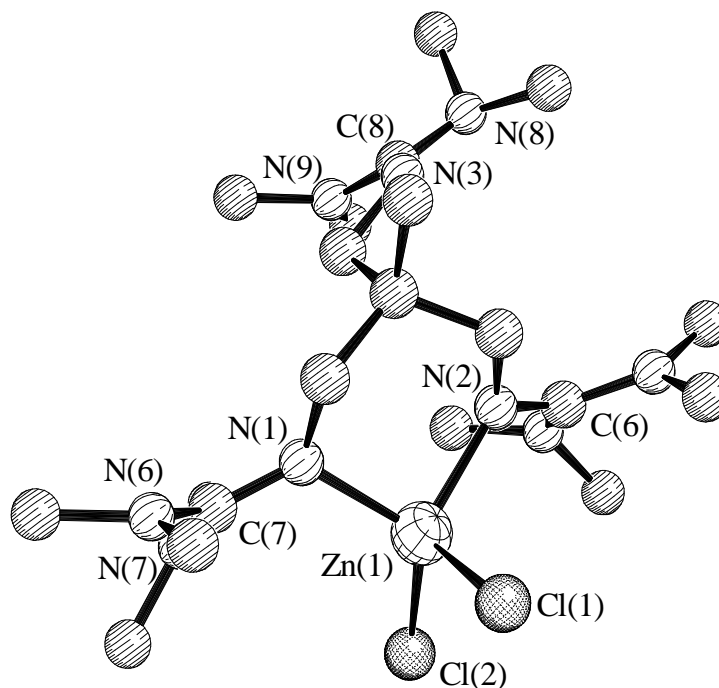
Die Verbindung **37** bildet dreieckige, farblose, triklone Kristalle der Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$ mit den Zellkonstanten $a = 1261.7(2)$ pm, $b = 1301.1(1)$ pm, $c = 1329.0(1)$ pm, $\alpha = 63.813(5)^\circ$, $\beta = 74.523(6)^\circ$, $\gamma = 63.230(7)^\circ$ und $V = 1727.1(3) \times 10^{-30}$ m³. Pro Formeleinheit kristallisieren zwei fehlgeordnete MeCN-Moleküle mit aus ($R = 0.0438$).

Das Zink-Atom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert mit zwei Chloroliganden und zwei über die Imino-Stickstoffatome gebundenen Guanidineinheiten. Die dritte Guanidin-Funktion ist nicht koordiniert. Das innere Molekülgerüst besitzt annähernd C_s -Symmetrie (Abbildung 78).

Beide Zn-N-Abstände sind gleich und liegen mit 200.8 pm im erwarteten Bereich von 200–203 pm für Zn-N-Abstände in tetraedrischen Zn-Amin-Komplexen.^[53,275] Die Zn-Cl-Abstände unterscheiden sich mit Zn(1)-Cl(1) = 230.7(1) pm und Zn(1)-Cl(2) = 222.6(1) pm deutlich voneinander. Die Winkel beider Stickstoffatome zu jeweils demselben Chloroliganden sind ebenfalls untereinander gleich (N-Zn(1)-Cl(1) = 102.9° und N-Zn(1)-Cl(2) = 123.0°). Der Winkel N(1)-Zn(1)-N(2) ist mit 96.29(10)° deutlich kleiner als der Winkel Cl(1)-Zn(1)-Cl(2) mit 107.90(4)°, vermutlich als Folge der Cl-Cl-Abstoßung.

Damit sind alle Winkel um das Zentralatom in **37** von nahezu gleicher Größe wie ihre Analoga in der Mangan-Verbindung **30**. Auch für die entsprechenden Bindungslängen werden in **37** dieselben Tendenzen wie in **30** gefunden. Allerdings sind, aufgrund des kleineren Ionenradius von Zn(II) gegenüber Mn(II), in **37** alle entsprechenden Bindungen kürzer als in **30**.

Anhand dieser Struktur sind klar die Effekte einer Koordination auf die Guanadin-Funktion erkennbar (Tabelle 30): In der nicht gebundenen Gruppe wird ein C-N(Imin)-Abstand von 127.9(5) pm gefunden. Beide C-NMe₂-Abstände sind darin untereinander nahezu von gleichen Betrag (\emptyset : 139.5 pm). Diese Werte entsprechen damit sehr genau den für derartige Bindungen erwarteten Längen^[69] von 128 pm beziehungsweise 138 pm. Dagegen weichen die entsprechenden Distanzen in den beiden koordinierten Gruppen bei Mittelwerten von 131.5 pm für die beiden C-NZn-Bindungen zu den Haftatomen und 135.5 pm für die vier C-NMe₂-Bindungen zu den Peripheriegruppen signifikant von den erwarteten Werten ab. Nochmals bestätigt werden damit die schon anhand von Tabelle 11 aufgezeigten Tendenzen.

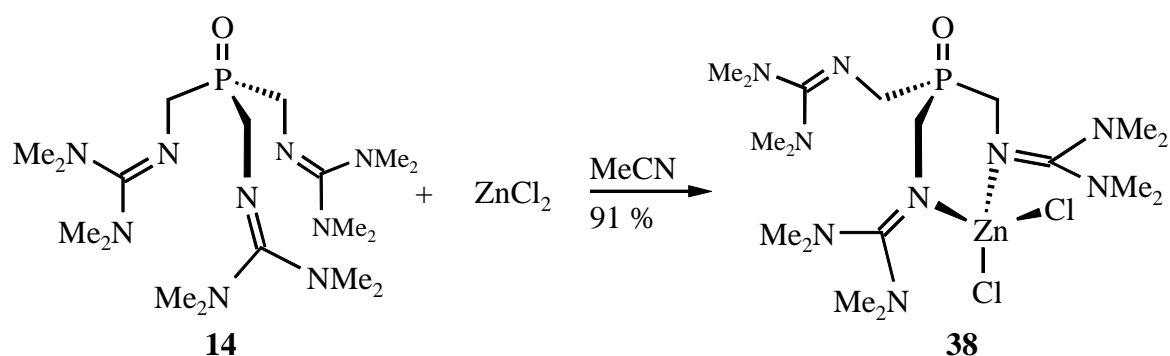
Abbildung 78. Struktur von **37** im Kristall.Tabelle 30. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel sowie Summen von Umgebungswinkeln ($^{\circ}$) in **37**.

Zn(1)-Cl(1)	230.7(1)	C(7)-N(6)	135.7(4)
Zn(1)-Cl(2)	222.6(1)	C(7)-N(7)	134.8(4)
Zn(1)-N(1)	200.7(3)	C(8)-N(3)	127.9(5)
Zn(1)-N(2)	200.8(3)	C(8)-N(8)	139.9(5)
C(7)-N(1)	131.7(4)	C(8)-N(9)	139.1(5)
Cl(1)-Zn(1)-Cl(2)	107.90(4)	$\Sigma(\angle) \text{ N(1)}$	354.8
Cl(1)-Zn(1)-N(1)	102.94(8)	$\Sigma(\angle) \text{ N(2)}$	354.4
Cl(1)-Zn(1)-N(2)	102.92(8)	$\Sigma(\angle) \text{ C(6)}$	359.9
Cl(2)-Zn(1)-N(1)	121.96(8)	$\Sigma(\angle) \text{ C(7)}$	360.0
Cl(2)-Zn(1)-N(2)	121.97(8)	$\Sigma(\angle) \text{ C(8)}$	360.0
N(1)-Zn(1)-N(2)	96.29(10)		

Keinerlei Auswirkungen zeigt die Koordination jedoch hinsichtlich der übrigen Strukturcharakteristika der Tetramethylguanidin-Funktion. Übereinstimmend findet man die zentralen Kohlenstoffatome sowie die Stickstoffatome nahezu bis ideal trigonal planar umgeben und die jeweiligen Substituentenebenen, wie in bislang allen untersuchten Fällen, um etwa 40° gegen die zentrale CN_3 -Einheit verdreht.

4.4.2.3 Dichloro{tris(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)methyl)phosphanoxid}zink(II) **38**

Nach diesem Ergebnis blieb die Frage offen, ob mit der Verwendung eines - durch den Einbau eines Heteroatoms geometrisch veränderten - Ligandgerüsts mit größerem „Biß“ eventuell die Voraussetzungen für eine Koordination aller drei „Arme“ des potentiell tri-podalen Liganden geschaffen werden könnte. Mit Mangansalzen waren bei Umsetzungen mit dem Liganden **14** keine definierten Verbindungen isoliert worden. Daher wurde eine analoge Umsetzung mit ZnCl_2 unternommen:



Schema 58. Darstellung von **38**.

Wie in **37** erwies sich auch hier die Metall-Ligand-Bindung als hydrolyselabil.

Die Verbindung **38** konnte in sehr guter Ausbeute von 91 % isoliert werden. Die Zusammensetzung wird durch die Elementaranalyse bestätigt, im EI-Massenspektrum treten jedoch nur Ligandfragmente auf. Einen deutlichen Hinweis auf die Bildung eines Komplexes gibt jedoch die Verschiebung des ^{31}P -NMR-Signales gegenüber dem des freien Liganden hin zu jenem Wert, der im Trishydrochlorid des Liganden auftritt. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen in CD_3CN die bei allen Zink-Komplexen gefundenen, extrem verbreiterten Signale. In CDCl_3 wird, trotz ebenfalls breiter Signale, eine Inäquivalenz der Methylenprotonen beobachtet, deren Muster dem der Komplexe $[\text{ZnX}_2(\text{Me}_6\text{tame})]$ ähnelt.^[244] Auch die Lage der $\text{P}=\text{O}$ -Schwingungsbande^[196,276] ist gegenüber dem freien Liganden verschoben, und zwar zu einem ähnlichen Wert wie in dessen dreifach N-protonierter Form.

Tabelle 31. Vergleich der Verschiebungswerte im ^{31}P -NMR (ppm) in CD_3CN und der Lage von $\nu(\text{P}=\text{O})$ (cm^{-1}) in **14**, $\mathbf{14} \times 3\text{HCl}$ und **38**.

	14	14 \times 3HCl	38
$\nu(\text{P}=\text{O})$ (cm^{-1})	1135	1169	1166
$\delta(^{31}\text{P}\text{-NMR})$ (ppm)	47.24	40.49	40.00

Daher darf bei diesem Komplex, wie abgebildet, auf das Vorliegen eines „dangling arm“ geschlossen werden. Der geometrisch veränderte „Biß“ durch die Einführung eines Heteroatoms genügt also nicht, um eine Koordination aller drei Arme zu ermöglichen. Die in den NMR-Spektren gefundenen Signalmuster machen eine Koordination über das Sauerstoffatom relativ unwahrscheinlich.

Untersuchungen von Koordinationsverbindungen mit Liganden gleicher Gerüststruktur liefern ähnliche Resultate. So liegen auch in Komplexen von Tris(*N,N*-dimethylaminomethyl)phosphanoxid^[277] und Tris(*N*-piperidinomethyl)phosphanoxid^[278] „dangling-arm“-Strukturen vor (Abbildung 79). Allerdings zeigen Kristallstrukturanalysen darin eindeutig auch eine Koordination über Sauerstoffatome.^[279]

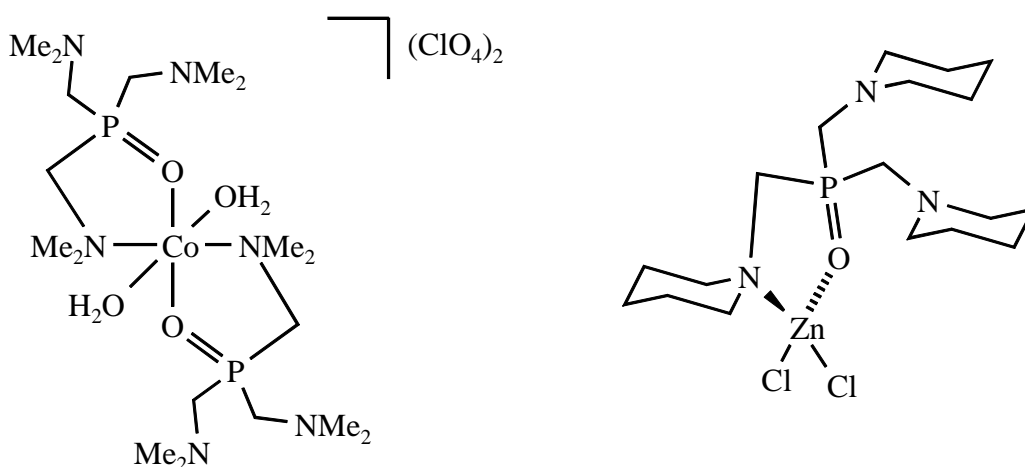
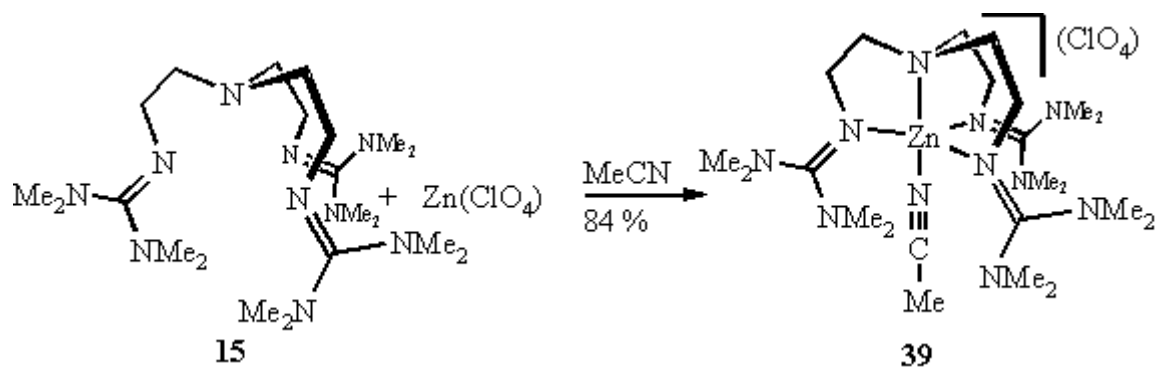


Abbildung 79. Beispiele strukturell charakterisierter Komplexe von Tris(*N,N*-dimethylaminomethyl)phosphanoxid^[277] und Tris(*N*-piperidinomethyl)phosphanoxid.^[278]

4.4.2.4 Acetonitril{tris-(2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}zink(II)-diperchlorat **39** und Struktur im Kristall

Die bezüglich der Zink-Komplexe letzte Zielstruktur wurde in Form von Verbindung **39** in 84 % Ausbeute erhalten:



Schema 59. Darstellung von **39**.

Auch hier war jedoch keine Stabilität des Komplexes in wässriger Lösung gegeben.

Die Strukturzuordnung war bereits durch Vergleich mit den IR-Spektren von **33** und **34** möglich. Um strukturelle Veränderungen noch anhand eines weiteren Metallzentrums analysieren zu können, wurde auch diese Verbindung kristallographisch untersucht.

39 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$ mit den Zellkonstanten $a = 1618.2(10)$ pm, $b = 1320.4(9)$ pm, $c = 1634.3(6)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 94.63(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ und $V = 3481(3) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ ($R = 0.0418$)

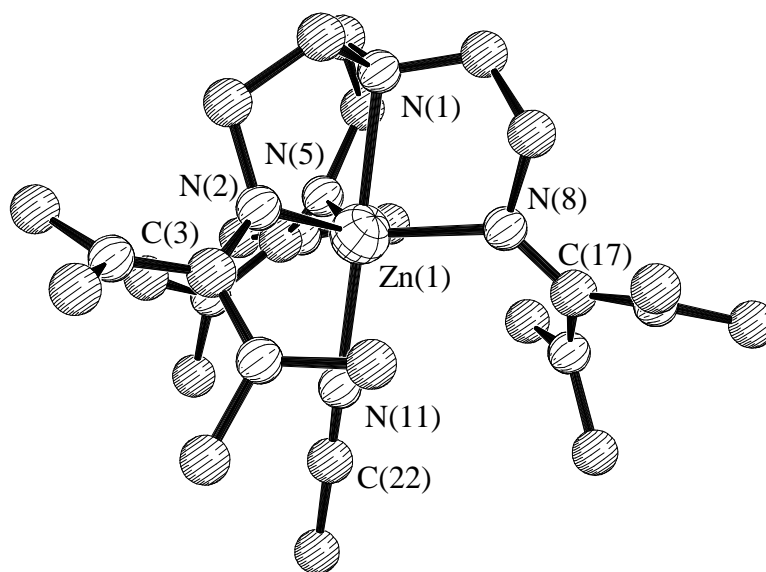


Abbildung 80. Struktur von **39** im Kristall. Die Perchlorat-Ionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Tabelle 32. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) in **39**.

Zn(1)-N(1)	226.9(2)	C(10)-N(5)	130.7(4)
Zn(1)-N(2)	203.4(2)	C(10)-N(6)	136.2(4)
Zn(1)-N(5)	203.4(2)	C(10)-N(7)	136.3(4)
Zn(1)-N(8)	205.1(3)	N(11)-C(22)	113.5(4)
Zn(1)-N(11)	218.7(3)		
N(1)-Zn(1)-N(2)	81.03(10)	N(2)-Zn(1)-N(8)	116.89(9)
N(1)-Zn(1)-N(5)	80.99(9)	N(2)-Zn(1)-N(11)	100.20(10)
N(1)-Zn(1)-N(8)	80.20(9)	N(5)-Zn(1)-N(8)	119.07(10)
N(1)-Zn(1)-N(11)	177.25(9)	N(5)-Zn(1)-N(11)	96.27(9)
N(2)-Zn(1)-N(5)	116.41(10)	N(8)-Zn(1)-N(11)	101.32(9)

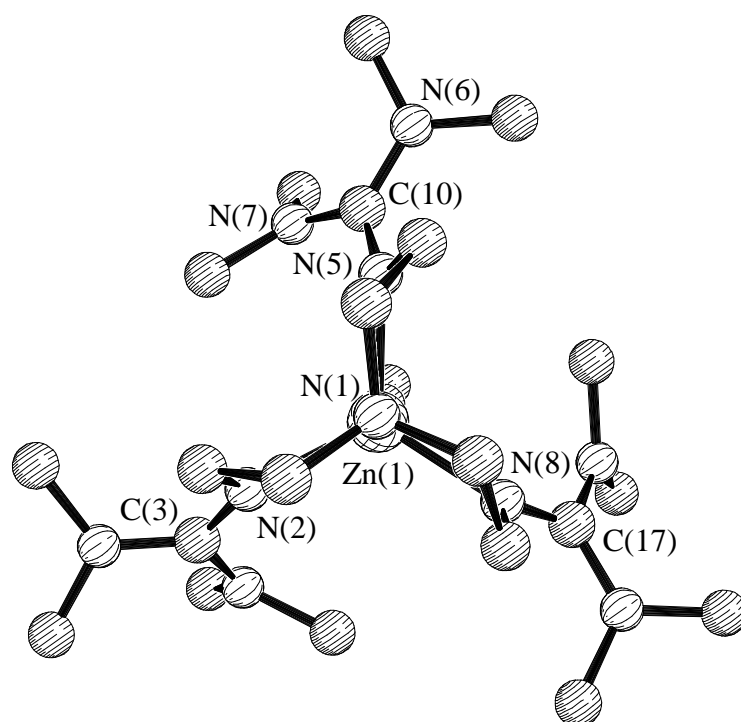


Abbildung 81. Blick entlang des Vektors N(1)-Zn(1) im Kation von **39**.

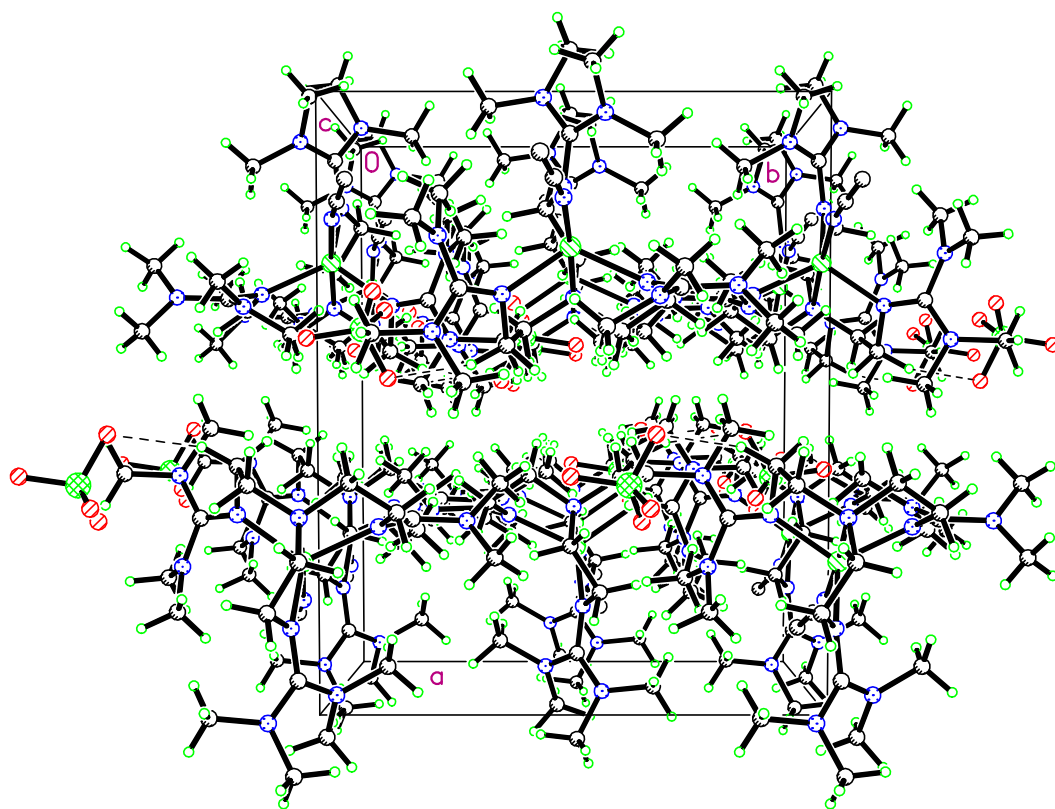


Abbildung 82. Packungsbild von **39**.

Tabelle 33. Summen von Umgebungswinkeln in **39**.

$\Sigma(\angle) \text{N}(2)$	359.9	$\Sigma(\angle) \text{C}(3)$	360.0
$\Sigma(\angle) \text{N}(5)$	359.7	$\Sigma(\angle) \text{C}(10)$	360.1
$\Sigma(\angle) \text{N}(8)$	359.8	$\Sigma(\angle) \text{C}(17)$	360.0

Bei der ionischen Verbindung sind keine gerichteten Wechselwirkungen zwischen dem Kation und den Anionen erkennbar. Die im Packungsbild (Abbildung 82) angezeigten Kontakte sind auf Packungseinflüsse zurückzuführen. Im annähernd C_3 -symmetrischen Kation (Abbildung 81) befindet sich das Zinkatom im Zentrum einer verzerrten trigonalen Bipyramide mit dem über N(11) gebundenen MeCN-Molekül sowie der tertiären Aminogruppe N(1) in den axialen Positionen. Bei einem Winkel N(1)-Zn(1)-N(11) von $177.25(9)^\circ$ sind diese fast exakt linear um das Zentralatom angeordnet. Aus der Äquatortialebene, die von den Haftatomen N(2), N(5) und N(8) der Guanidingruppen aufgespannt wird, ist das Zinkatom dabei axial um 33 pm in Richtung des MeCN-Moleküls verschoben.

Zu den drei äquatorial angeordneten Guanidin-Funktionen werden kurze Zn-N(Guanidin)-Bindungen ausgebildet, die untereinander nahezu äquivalent sind (\emptyset : 204.0 pm). Lang im Vergleich dazu sind die axialen Zn-N-Abstände: Zn-N(MeCN) = 218.7(3) pm und Zn-N(Amin) = 226.9(2) pm. Diese Abstände stimmen im wesentlichen den überein, die schon in der analog gebauten Fe(II)-Verbindung **34** gefunden wurden.

Drei Gruppen von jeweils drei untereinander nahezu äquivalenten Winkeln können unterschieden werden: Der Winkel $\text{N}_{\text{äq}}\text{-Zn-N}_{\text{äq}}$ zwischen den Äquatorialliganden beträgt dabei im Mittel 117.5° , zwischen Äquatorial- und Axialliganden werden Durchschnittswerte von 99.3° ($\text{N}_{\text{äq}}\text{-Zn-N(MeCN)}$) und 80.8° ($\text{N}_{\text{äq}}\text{-Zn-N(Amin)}$) gefunden. Diese Mittelwerte unterscheiden sich kaum von den entsprechenden in den Mangan- und Eisenkomplexen **31**, **32** und **34**.

Im koordinierten MeCN-Molekül hat die C-N-Bindung eine Länge von 113.5(4) pm und zeigt somit keine durch die Koordination bedingte Verlängerung gegenüber der nichtkoordinierten Funktion.

In den drei Guanidin-Funktionen sind die C-NZn-Bindung zu den Haftatomen untereinander nahezu äquivalent (131.0 pm). Auch die zugehörigen sechs C-NMe₂-Bindungen zu den Peripheriegruppen unterscheiden sich in der Länge kaum (\emptyset : 136.1 pm). Die zentralen Kohlenstoffatome der Funktionen sowie die Stickstoffatome sind näherungsweise bis ideal trigonal-planar umgeben und die Substituentenebenen jeweils gegen die zentrale CN₃-Gruppierung um etwa 40° verdreht.

Mit der gestaffelten Ausrichtung der Substituentenebenen, auch zwischen den einzelnen Donorfunktionen, werden hier nochmals die starken sterischen Wechselwirkungen innerhalb und zwischen den Guanidingruppen bestätigt. Wiederum existiert kein struktureller Hinweis auf π -Wechselwirkungen mit dem Metallzentrum. Damit entsprechen die Guanidingruppen genau den bereits in **31**, **32** und **34** gefundenen Strukturcharakteristika für diese Donorfunktion.

Vergleichbare Strukturen mit einem an Zn(II) koordinierten, neutralen N₅-Donorsatz, der nicht, wie beispielsweise in Lit.^[280], in einen Cyclus eingebunden ist, wurden in der Literatur nicht gefunden. Zwar existieren eine Reihe von Zink-Komplexen mit tren-Derivaten, diese enthalten jedoch immer auch anionische Liganden.^[281]

Bemerkenswert sind jedoch die Unterschiede zu Komplexen mit tripodalen Tris(benzimidazolylmethyl)amin-Liganden.^[56,57] Diese auch als Enzymmodelle wirkenden, formal ebenfalls trigonal-bipyramidalen Verbindungen besitzen bei ebenfalls normal langen äquatorialen Zn-N-Abständen von 203-209 pm, eine extrem lange (um 250 pm) apicale Zn-N-Bindung und sind somit eigentlich als pseudotetraedrisch koordiniert zu betrachten. Betont wird, daß diese Fähigkeit zur Annäherung an die Tetraederkonfiguration die Eignung als Enzymmodell deutlich steigert.

Ein Vergleich mit den Strukturen von **31**, **32** und **34** bestätigt die nach deren Untersuchung erwarteten Tendenzen.

Tabelle 34. Vergleich relevanter Strukturdaten der Verbindungen **31**, **32**, **34** und **39**. Angegeben ist die effektive Ladung des Zentralatoms, der dafür gemäß Spinmultiplizität und Koordinationszahl erwartete Ionenradius^[214], die Verzerrung des Zentralatoms aus der Äquatorialebene in Richtung des axial koordinierten, monodentaten Liganden sowie die Abstände des Zentralatoms zu den Amin- und Solvensstickstoffatomen. Für die topologische Distanz zwischen zwei Guanidin-Haftatomen wurden die Durchschnittswerte $d(N_{\text{äq}}-N_{\text{äq}})$ angegeben.

Verbindung	Zentralatom	Ionenradius (pm)	axiale Verzerrung (pm)	d (M-N _{Amin}) (pm)	d (M-N _{Guan}) (pm)	d (M-N _{MeCN}) (pm)	d (N _{äq} -N _{äq}) (pm)
31	„Mn ^I “	>89	51	237.8(1)	218.3	-	367.3
32	Mn ^{II}	89	43	233.5(5)	213.6	219.5(6)	362.1
34	Fe ^{II}	85[a]	37	225.2(8)	207.6	216.5(10)	353.9
39	Zn ^{II}	82	33	226.9(2)	204.0	218.7(3)	348.6

[a] Mittelwert aus den Radien für Fe²⁺ bei KZ 4 und KZ 6 (jeweils high spin)^[214,282]

Erkennbar ist eindeutig, daß die Abstände vom Zentralatom zum Solvens nahezu unabhängig vom Radius des Ions sind. Die Abstände zu den äquatorial angeordneten Guanidin-Do-

norgruppen werden mit sinkendem Ionenradius dagegen deutlich geringer, ebenso wie jene zu den apicalen, tertiären Aminfunktionen und die Verzerrung des Zentralatoms aus der Äquatorialebene in Richtung des Solvensmoleküls.

Einzigste Ausnahme von dieser Regel ist **34**, das trotz eines etwas größeren Radius des Zentralatoms einen geringfügig kleineren M-N(Amin)-Abstand aufweist als **39**. Zu berücksichtigen ist jedoch der vergleichsweise relativ schlechte *R*-Wert von 0.1669 der Eisenverbindung **34**, wodurch einzelne Abstände mit einem relativ großen Fehler behaftet sind. Für die aus mehreren Einzelwerten berechneten Mittelwerte der N-N-Abstände sollte der Fehler dagegen geringer sein. Diese entsprechen auch sehr gut den erwarteten Tendenzen.

Anhand der entsprechenden Abstände in den Strukturen zeigt sich, daß durch sterische Erfordernisse des Liganden ein Zustand erreicht wird, wo kein engeres Zusammenziehen des Chelatringe mehr möglich ist. Der Ionenradius sinkt innerhalb der Reihe stärker als die Abstände und die axiale Verzerrung. Daß sich die Abstände zwischen zwei Guanidin-Haftatomen in allen Fällen noch deutlich von der Summe zweier Van der Waals-Radien von 3.0 Å für Stickstoff unterscheiden, spricht dafür, daß der sterische Druck nicht unmittelbar an den Haftatomen angesiedelt sein kann. Wie bereits bei der Diskussion der cyclovoltammetrischen Daten anhand der Schrock-Komplexe gezeigt, ist auch eine übergroße Spannung in den Chelatringen als Ursache unwahrscheinlich.

Als Ursache der mit sinkendem Ionenradius schließlich nur noch wenig verkleinerten Äquatorfläche (entsprechend einem engeren Zusammenziehen der Chelatringe) sind somit die sterischen Wechselwirkungen in der Ligandperipherie, zwischen den Dimethylamino-gruppen der Guanidin-Donorfunktionen am wahrscheinlichsten. Eine kürzere Bindung wird mit noch kleineren Ionen wahrscheinlich nur bis maximal zu deren Koordination in der Äquatorebene erreicht. Darüber hinausgehende Bindungsverkürzungen, wie sie für höher geladene und noch kleinere Ionen erwartet würden, erhöhten die sterische Spannung in der Ligandperipherie derart, daß eine abnehmende Komplexstabilität die Folge wäre. Diese Interpretation wird sowohl durch strukturelle Eigenschaften als auch durch die cyclovoltammetrischen Daten sowie allgemeine chemische Beobachtungen (geringe Stabilität höhervalenter Komplexe, keine Aggregation) gestützt.

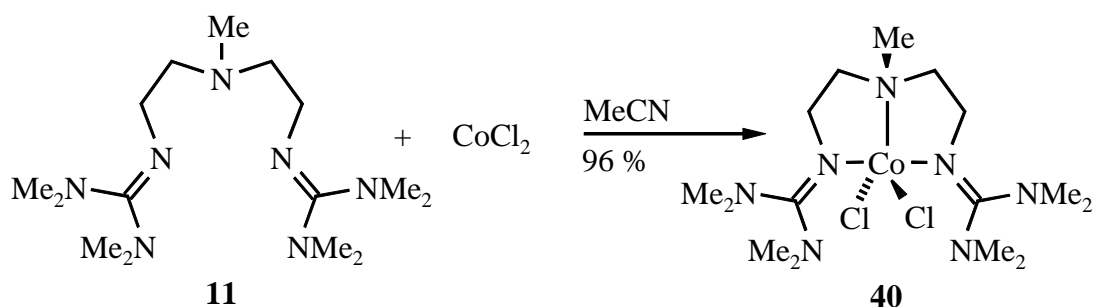
Bekanntlich wird der effektive Ionenradius eines Metallkations von Oxidationsstufe, Koordinationszahl und Spinmultiplizität bestimmt.^[214,283] Aus den Daten der untersuchten Verbindungen kann somit eine ungefähre Grenze der Stabilität von Komplexen des Liganden **15** zwischen 82 (Zn(II)) und 72 pm (Fe(III), high spin, KZ 5) abgeschätzt werden. Auch die Stabilität einer Mn(III)-Verbindung dieses Liganden dürfte danach, bei einem Ionenradius von 72 pm, prinzipiell nicht außerordentlich hoch einzustufen sein.

4.5 Cobalt-Komplexe

Da die Verbindung $[\text{CoCl}_2(\text{Me}_5\text{dien})]$ strukturell charakterisiert ist, wurde versucht, durch Umsetzung der analogen Guanidin- und Iminophosphorsäuretriamid-funktionalisierten Liganden **11** und **23** mit CoCl_2 eine homologe Reihe von Verbindungen zu synthetisieren, um diese zu strukturellen Vergleichen heranzuziehen. Überdies sollte geprüft werden, ob diese Verbindungen stabiler gegen hydrolytische Spaltung der Metall-Ligand-Bindung sind.

4.5.1 Dichloro{methyldi(2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)-amin}cobalt(II) **40** und Struktur im Kristall

Durch stöchiometrische Umsetzung von Ligand **11** mit CoCl_2 in trockenem MeCN ließ sich in guter Ausbeute von 96 % die Verbindung **40** als violetter Feststoff erhalten:



Schema 60. Darstellung von **40**.

Verbindung **40** ist nicht hygroskopisch und an der Luft stabil. Sie löst sich sehr gut in trockenem MeCN, CHCl_3 , MeOH und EtOH. In unpolaren Solventien wie Ethern, Aromaten und Kohlenwasserstoffen ist sie unlöslich. Die Zusammensetzung von **40** ist elementaranalytisch bestätigt. Im EI-Massenspektrum wird wiederum ein Molekülionensignal gefunden, woraufhin eine molekulare Struktur angenommen wurde. Auch stimmen Form und Lage der Banden im IR-Spektrum mit denen der Verbindungen **26** und **27** überein.

Der Komplex besitzt ein magnetisches Moment von $\mu = 4.6 \pm 0.1$ B.M. Dieses differiert zwar vom theoretisch für ein high spin d^7 -Ion berechneten spin only-Wert von 3.88 B.M., liegt jedoch im Bereich von 4.30-5.20 B.M. der üblicherweise bei high spin Co(II)-Komplexen experimentell gefundenen Werte.^[214] Auch das magnetische Moment der vergleichbaren Verbindungen $[\text{CoCl}_2(\text{Me}_5\text{dien})]$ ($\mu = 4.60$ B.M.) und $[\text{CoBr}_2(\text{Me}_5\text{dien})]$ ($\mu = 4.80$ B.M.) liegt im selben Bereich.^[232,233]

In Wasser zersetzt sich **40** jedoch, wie die analogen Mangan-, Eisen- und Zinkkomplexe **26**, **27** und **36** auch, unter irreversibler Hydroxidausfällung und Bildung von protoniertem

Ligand. Damit muß als Triebkraft der hydrolytischen Zersetzung und Hauptursache der Labilität der Metall-Ligandbindung bei Oligoguanidinen neben entropischen Faktoren die Protonenaffinität der extrem basischen Guanidin-Funktion und die Solvatationsenthalpie der gebildeten Salze im Unterschied zu jener der Komplexe in Betracht gezogen werden.

In der Tat findet man in der Literatur Hinweise, daß solche Effekte - auch gegenläufig zu dem, was man gemäß der Donorqualität des Liganden erwarten würde - Komplexstabilitäten massiv determinieren.^[284] So werden derartige Betrachtungen zur Erklärung dafür herangezogen, daß $[\text{Ni}(\text{RNH}_2)_6]^{2+}$ -Komplexe ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}, n\text{Bu}$) im Gegensatz zu $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ gegenüber hydrolytischer Zersetzung und Ausfällung von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ instabil sind, obwohl die Amine in der spektrochemischen Reihe alle soweit höher stehen als Wasser, daß die relative Stärke der Metall-Ligand-Bindung als Ursache ausscheidet.

Dies vorausgesetzt, wäre die hohe Basizität der Guanidin-Funktion, von der besondere Donorqualitäten erwartet worden waren, ein Haupthindernis für die Synthese in Wasser stabiler Komplexverbindungen. Damit könnte auch erklärt werden, warum von etwas schwächer basischen Guanidinen durchaus wasserstabile Komplexe existieren.^[115] Da es sich jedoch sehr wahrscheinlich um ein komplexes Zusammenspiel vieler Faktoren handelt, ist aufgrund grober thermodynamischer Betrachtungen allein keine Voraussage über die hydrolytische Stabilität der Komplexe möglich.^[284]

Einkristalle der Verbindung **40** konnten aus einer heißgesättigten Lösung in trockenem MeCN nach wenigen Stunden Ruhigstellen bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in Form violetter Quader triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$ mit den Zellkonstanten $a = 908.8(2)\text{ pm}$, $b = 1046.3(1)\text{ pm}$, $c = 1241.9(2)\text{ pm}$, $\alpha = 69.092(10)^\circ$, $\beta = 83.911(11)^\circ$, $\gamma = 77.609(112)^\circ$ und $V = 1076.9(3) \times 10^{-30}\text{ m}^3$ ($R = 0.0679$)

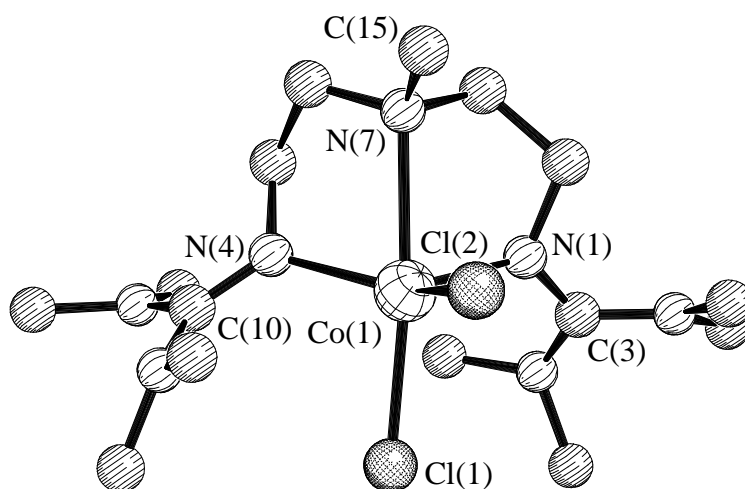
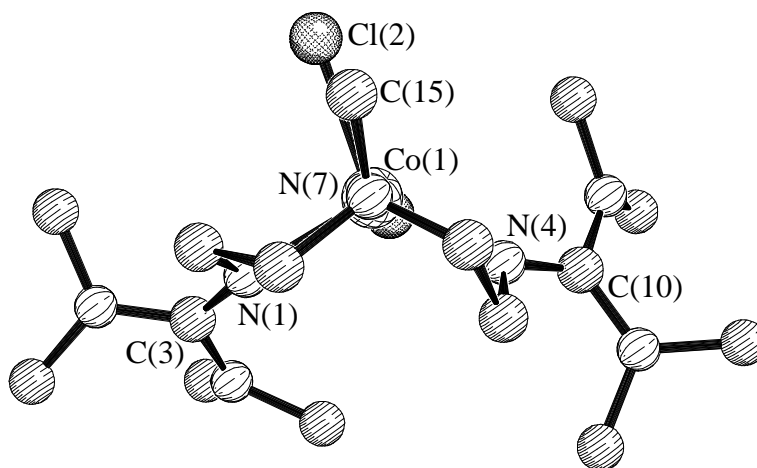


Abbildung 83. Struktur von **40** im Kristall.

Abbildung 84. Blick entlang des Vektors N(7)-Co(1) von **40** im Kristall.Tabelle 35. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Summen von Umgebungswinkeln (°) in **40**.

Co(1)-Cl(1)	239.2(1)	Co(1)-N(7)	242.1(3)
Co(1)-Cl(2)	233.5(1)	C(10)-N(4)	131.8(5)
Co(1)-N(1)	207.2(3)	C(10)-N(5)	136.3(5)
Co(1)-N(4)	206.4(3)	C(10)-N(6)	136.7(5)
Cl(1)-Co(1)-N(4)	96.78(10)	Cl(1)-Co(1)-N(1)	103.16(10)
Cl(1)-Co(1)-N(7)	172.92(9)	Cl(2)-Co(1)-N(7)	88.30(9)
Cl(2)-Co(1)-N(1)	101.94(10)	N(1)-Co(1)-N(4)	117.03(12)
Cl(2)-Co(1)-N(4)	133.48(10)	N(1)-Co(1)-N(7)	78.31(12)
Cl(1)-Co(1)-Cl(2)	98.09(4)	N(4)-Co(1)-N(7)	76.52(12)
$\Sigma(\angle) \text{ N(1)}$	356.8	$\Sigma(\angle) \text{ C(3)}$	359.9
$\Sigma(\angle) \text{ N(4)}$	359.5	$\Sigma(\angle) \text{ C(10)}$	360.0

In der molekularen Struktur befindet sich das Cobaltatom das Zentrum einer verzerrten trigonalen Bipyramide mit dem Chloroliganden Cl(1) sowie der tertiären Aminfunktion N(7) in den axialen Positionen. Beide axialen Liganden sind mit einem Winkel Cl(1)-Co(1)-N(7) = 172.92(9) pm näherungsweise linear um das Zentralatom angeordnet. Das Co-Atom liegt genau innerhalb der Ebene Cl(1)Cl(2)N(7), ist jedoch um 34 pm aus der Äquatoralebene N(1)N(4)Cl(2) in Richtung des axialen Chloroliganden Cl(1) verschoben. Diese Verschiebung ist damit geringfügig kleiner als in der analogen Manganverbindung **26** (39 pm), wie aufgrund des gegenüber Mn(II) (89 pm) geringeren Ionenradius (81 pm) erwartet.^[214]

Die beiden äquatorialen Co-N(Guanidin)-Abstände sind untereinander nahezu äquivalent (\varnothing : 206.8 pm). Lang im Vergleich dazu ist die Bindung zur axial angeordneten, tertiären Aminfunktion: Co(1)-N(7) = 242.1(3) pm. Diese ist somit nur schwach gebunden. Auch zum äquatorialen Chloroliganden Cl(2) ist mit 233.5(1) pm die Bindung des Zentralatoms kürzer als zum axialen Chloroliganden Cl(1) mit 239.2(1) pm. Wiederum aufgrund des geringeren Ionenradius des Zentralatoms sind somit erwartungsgemäß alle Bindungen zum Zentralatom kürzer als in **26** und nur die axiale M-N-Bindung deutlich verlängert, was auf die sterischen Erfordernisse des Chelatgerüsts zurückzuführen ist.

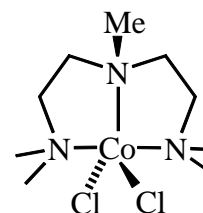
Die Winkel zwischen den beiden Guanidingruppen und dem axialen Chloroliganden sind mit durchschnittlich 100° fast genau gleich mit dem Winkel Cl(1)-Co(1)-Cl(2) = 98.09(4)°. Deutlicher unterscheiden sich die Winkel der jeweiligen Äquatorialliganden zur axialen tertiären Aminfunktion: Während beide Winkel $N_{\text{äq}}\text{-Co-N}_{\text{ax}}$ untereinander nahezu äquivalent sind (\varnothing : 77.4°), ist der Winkel Cl(2)-Co(1)-N(7) mit 88.30(9)° davon klar verschieden. Bei den Winkeln zwischen den benachbarten Äquatorialatomen liegt nur N(1)-Co(1)-N(4) mit 117.03(12)° nahe am Optimum von 120°. Beide übrigen Winkel Cl(2)-Co(1)-N(1) = 101.94(10)° und Cl(2)-Co(1)-N(4) = 133.48(10)° weichen davon deutlich ab. Unter Berücksichtigung des Torsionswinkels C(15)-N(7)-Co(1)-Cl(2) = 10.6(3)° könnten jedoch diese Verzerrungen plausibel auf die Vermeidung sterischer Wechselwirkungen zwischen Cl(2) und der Methylgruppe um C(15) an der tertiären Aminfunktion zurückgeführt werden. Damit unterscheiden sich die Winkel in **40** von den entsprechenden in **26** praktisch nicht.

Bei Koordination an ein Cobalt(II)-Zentrum zeigen die koordinierten Guanidingruppen dieselben strukturellen Merkmale, wie sie schon in den Mangan(II)-, Eisen(II)- und Zink(II)-Komplexen gefunden wurden. Wie dort auch liegen die zentralen Kohlenstoffatome sowie die Stickstoffatome nahezu bis ideal trigonal-planar koordiniert vor und sind die Substituentenebenen gegen die zentrale CN₃-Einheit um etwa 40° propellerartig verdreht. Die Mittelwerte der Bindungslängen betragen 131.9 pm für die C-NCo-Bindungen zu den Haftatomen in den beiden Funktionen und 136.3 pm für die C-NMe₂-Bindungen zu den peripheren Dimethylaminogruppen. Aufgrund dieser Bindungslängen ist auch hier das Vorliegen von π -Bindungsanteilen in der Co-N(Guanidin)-Bindung äußerst unwahrscheinlich.

Ein Vergleich (Tabelle 36) mit der Struktur von [CoCl₂(Me₅dien)]^[285] ergibt, daß dort grundsätzlich kürzere Co-Cl-Abstände (233 und 228 pm) vorliegen und auch die axiale Aminfunktion deutlich enger gebunden ist (Co-N_{ax} = 230 pm). Die Bindungen zu den äquatorialen Stickstoffatomen sind mit 211 und 215 pm dagegen deutlich länger als in **40**. Es wird deutlich, daß die aufgrund sterischer Erfordernisse der Dimethylamin-Donorfunktionen längeren Co-N_{äq}-Abstände Verkürzungen der übrigen Bindungen nach sich ziehen.

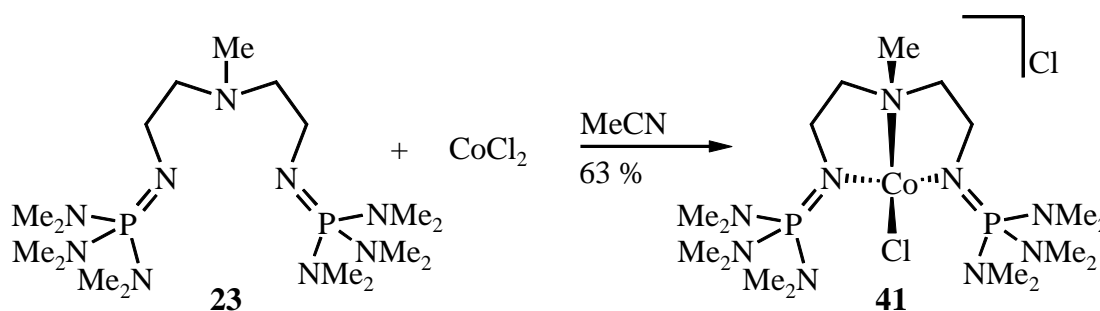
Tabelle 36. Vergleich wichtiger Strukturparameter von **40** und $[\text{CoCl}_2(\text{Me}_5\text{dien})]$

	40	$[\text{CoCl}_2(\text{Me}_5\text{dien})]$
Co-N _{ax} (pm)	242.1(3)	230
Ø (Co-N _{äq}) (pm)	206.8	213
Co-Cl _{äq} (pm)	233.5(1)	228
Co-Cl _{ax} (pm)	239.2(1)	233



4.5.2 Chloro{methyldi-(2-(tris(dimethylamino)phosphoranylidena-mino)-ethyl)amin}cobalt(II)chlorid **41** und Struktur im Kristall

Wiederum durch eine stöchiometrische Umsetzung von Ligand **23** mit CoCl_2 in trockenem MeCN wurde in guter Ausbeute von 63 % die Verbindung **41** als grüner Feststoff erhalten.

Schema 61. Darstellung von **41**.

Verbindung **41** ist wenig hygroskopisch und an der Luft stabil. Sie löst sich sehr gut in trockenem MeCN, CHCl_3 , MeOH und EtOH und THF. In unpolaren Solventien wie Aromaten, Kohlenwasserstoffen oder auch Diethylether ist sie unlöslich. Das magnetische Moment von $\mu = 4.4 \pm 0.1$ B.M. liegt im Bereich von 4.30-5.20 B.M. der üblicherweise bei high spin Co(II)-Komplexen (d^7) experimentell gefundenen Werte und ist etwas größer als der spin only Wert ($\mu = 3.88$ B.M.).^[214] Auch die magnetischen Momente der aufgrund ebenfalls trigonal-monopyramidaler Koordination einzigen beiden direkt strukturell vergleichbaren Verbindungen Kalium[tris((N-tert-butylcarbamo-yl)methyl)aminatocobaltat(II)] ($\mu = 4.29$ B.M.)^[268] und Tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolylethyl)aminocobalt(II)-bis(tetraphenylborat) ($\mu = 4.22$ B.M.)^[286] sind von ähnlichem Betrag (Abbildung 85).

Das UV/Vis-Spektrum der Verbindung **41** in MeCN wurde aufgenommen und ist im Experimentaltel beschrie- ben. Ein Versuch der Interpretation wurde nicht unternommen, da beide strukturell vergleichbaren Komplexe sowohl andere Donorsätze als auch Symmetrien aufweisen.

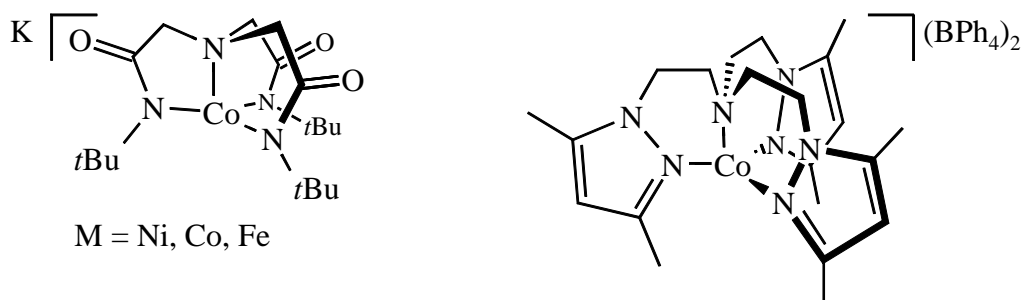


Abbildung 85. Kalium[tris((N-tert-butylcarbamoyl)methyl)aminatocobaltat(II)]^[268] und Tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolylethyl)amincobalt(II)-bis(tetraphenylborat)^[286]

Der Versuch einer Lösung in Wasser führt zum selben Ergebnis wie bei **40**, was darauf hindeutet, daß die dort (4.5.1) gegebene Erklärungsmöglichkeit auch auf Iminophosphorsäure-triamide übertragbar ist.

Die Zusammensetzung ist elementaranalytisch bestätigt. Im EI-Massenspektrum treten nur Ligandfragmente auf. Im IR-Spektrum ist die P=N-Valenzschwingung gegenüber dem freien Liganden um 10 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben, ansonsten treten keine signifikanten Änderungen auf.

Einkristalle der Verbindung **41** konnten aus einer heißgesättigten Lösung in trockenem THF nach wenigen Stunden Ruhigstellen bei -30 °C erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in Form grüner, quadratischer Prismen triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$ mit den Zellkonstanten $a = 1031.0(1)\text{ pm}$, $b = 1146.9(1)\text{ pm}$, $c = 1528.9(2)\text{ pm}$, $\alpha = 89.328(10)^\circ$, $\beta = 79.856(9)^\circ$, $\gamma = 64.957(9)^\circ$ und $V = 1608.1(3) \times 10^{-30}\text{ m}^3$ mit zwei Molekülen THF in der Formeleinheit ($R = 0.0573$).

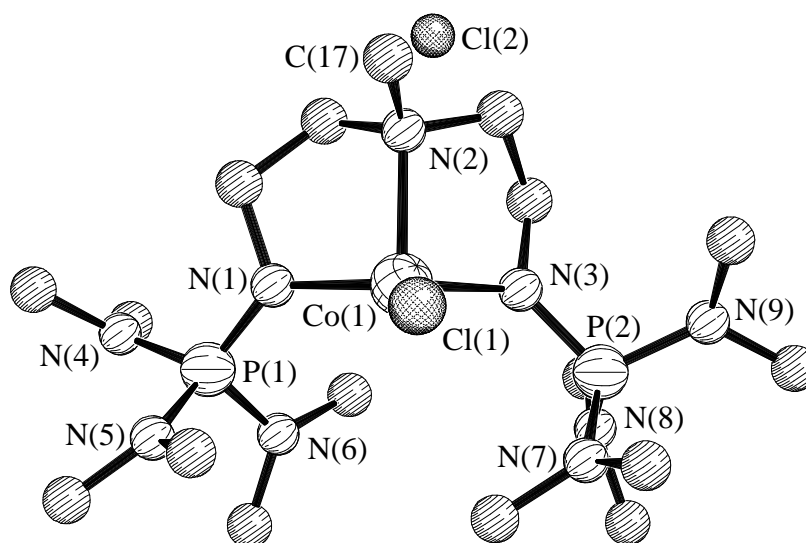


Abbildung 86. Struktur von **41** im Kristall.

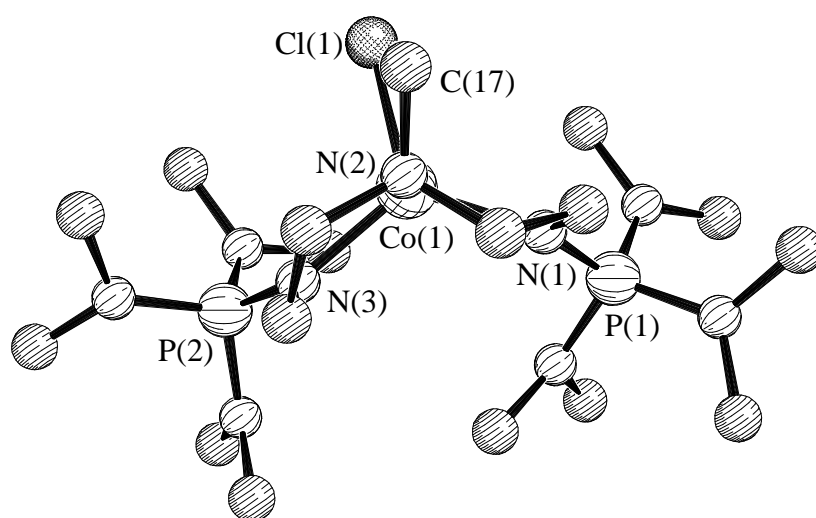


Abbildung 87. Blick entlang des Vektors N(2)-Co(1) im Kation von **41**.

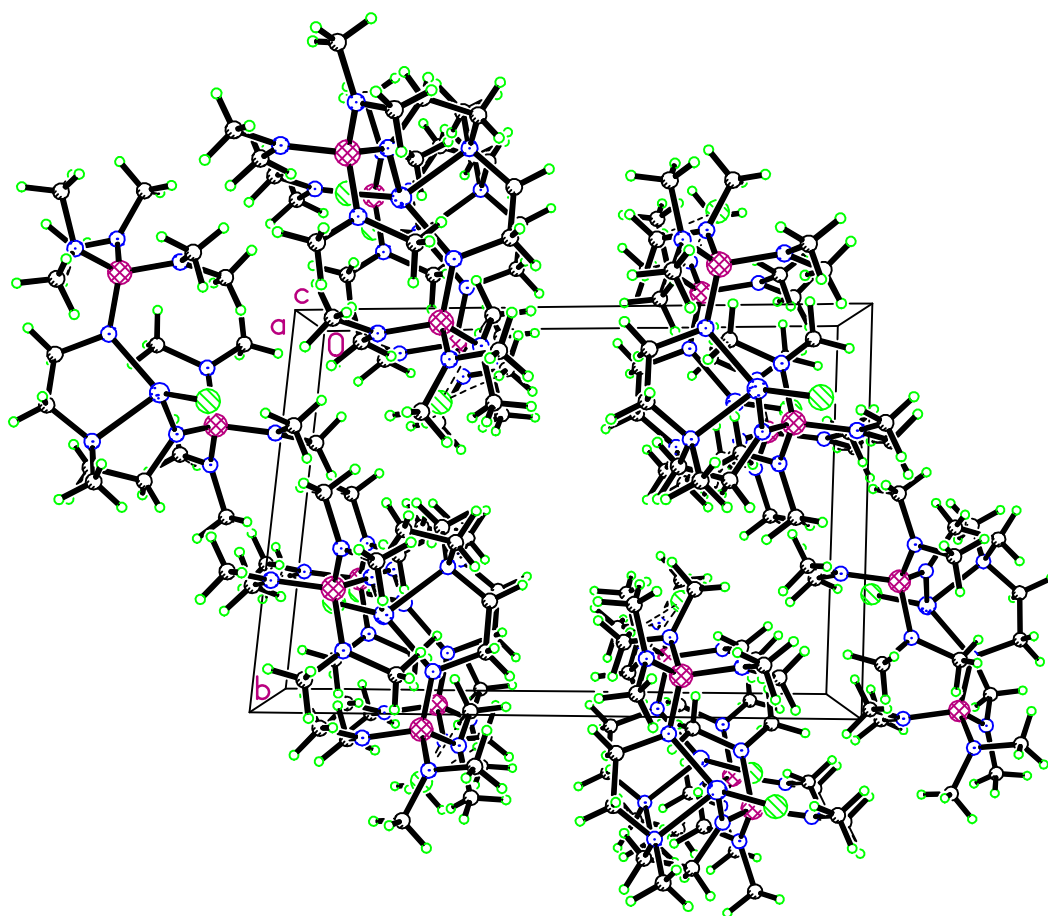
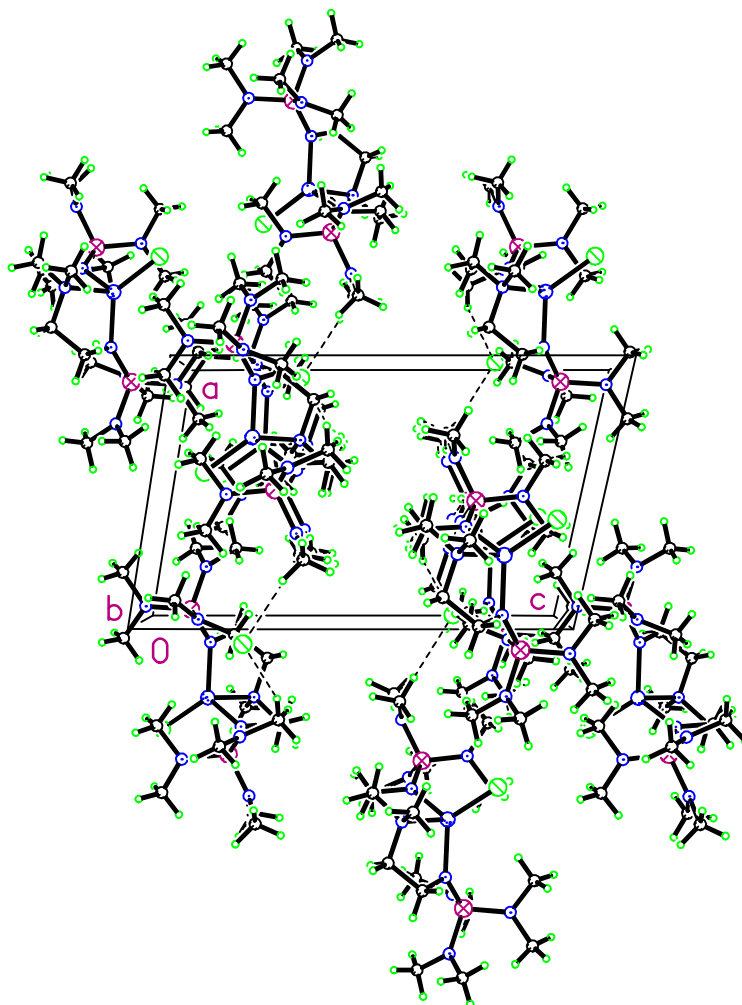


Abbildung 88. Packungsbild (Matrix 1) von **41**.

Abbildung 89. Packungsbild (Matrix 2) von **41**.Tabelle 37. Ausgewählte Bindungslängen (pm), Bindungs- und Torsionswinkel sowie Summen von Umgebungswinkeln (°) in **41**.

Co(1)-Cl(1)	224.8(1)	P(1)-N(1)	159.7(3)
Co(1)-N(1)	197.7(3)	P(1)-N(4)	164.2(3)
Co(1)-N(2)	211.1(3)	P(1)-N(5)	162.7(3)
Co(1)-N(3)	196.7(3)	P(1)-N(6)	163.5(3)
Cl(1)-Co(1)-N(1)	121.17(9)	N(1)-Co(1)-N(3)	120.44(12)
Cl(1)-Co(1)-N(2)	106.67(8)	N(2)-Co(1)-N(3)	85.84(11)
Cl(1)-Co(1)-N(3)	117.57(9)	N(3)-P(2)-N(7)	111.93(16)
N(1)-Co(1)-N(2)	86.61(12)	N(9)-P(2)-N(8)	109.40(17)
$\Sigma(\angle) \text{N}(1)$	360.0	Cl(1)-Co(1)-N(2)-C(17)	14.9(3)
$\Sigma(\angle) \text{N}(3)$	359.7		

Im Unterschied zum analogen Guanidin-funktionalisierten System wurde hier unerwartet eine ionische Struktur mit einem nicht gebundenen Chlorid-Anion und einem verzerrt trigonal-monopyramidal um das Cobaltzentrum koordinierten Kation gefunden (Abbildung 86). Zwischen dem Kation und dem Anion sind keine gerichteten Wechselwirkungen erkennbar. Die in den Packungsbildern (Abbildung 88 und 89) angezeigten Kontakte sind auf Packungseffekte zurückzuführen. Das Cobaltatom ist nur um 11 pm aus der Basalebene, die von den Stickstoff-Haftatomen der beiden Iminophosphorsäuretriamidgruppen und dem Chloroliganden aufgespannt wird, in Richtung der axiale gebundenen, tertiären Aminfunktion verschoben. Die Summe der Basalwinkel beträgt 359.2° . Das Koordinationspolyeder um das Cobalt-Zentralatom entspricht somit dem einer trigonalen Bipyramide, der man einen der axialen Liganden - in diesem Fall das Chloridion - entfernt hat und ist nur wenig tetraedrisch verzerrt.

Beide Co-N(Iminophosphorsäuretriamid)-Bindungen sind nahezu äquivalent ($\bar{\text{O}}$: 197.2 pm) und deutlich kürzer als die Bindung zur tertiäre Aminfunktion mit Co(1)-N(2) = 211.1(3) pm oder zum Chloroliganden mit Co(1)-Cl(1) = 224.8(1) pm.

Die Basalwinkel sind alle nahezu äquivalent und liegen sehr nahe am Optimum von 120° . Die Winkel der äquatorialen zum axialen Liganden sind dagegen etwas verschieden: Während die N-Co-N-Winkel ($\bar{\text{O}}$: 86.2°) beide nahe am Idealwert 90° liegen, ist der Winkel Cl(1)-Co(1)-N(2) mit $106.67(8)^\circ$ deutlich größer. Zusammen mit dem Torsionswinkel Cl(1)-Co(1)-N(2)-C(17) = $14.9(3)^\circ$ können eine Verringerung sterischer Wechselwirkungen zwischen dem Chloroliganden und der Methylgruppe um C(17) sowie die Rigidität des Ligandgerüsts als wahrscheinliche Gründe für die Verzerrungen angenommen werden.

In den beiden Iminophosphorsäuretriamidgruppen sind die Phosphoratome verzerrt tetraedrisch umgeben. Die N-P-N-Winkel streuen, wie schon in **24** × 3HOTf gefunden, über einen relativ großen Bereich von 100 - 120° . Alle Stickstoffatome in den Gruppen sind praktisch ideal trigonal-planar umgeben. Die jeweiligen Ebenen sind dabei, ebenfalls wie in **24** × 3HOTf, zur Minimierung sterischer Wechselwirkungen gegeneinander verdrillt.

Die beiden kurzen P-N-Bindungen werden zu den Haftatomen gebildet ($\bar{\text{O}}$: 159.5 pm). Signifikant länger sind dagegen die sechs Bindungen zu den peripheren Dimethylaminogruppen ($\bar{\text{O}}$: 163.4 pm). Durch die Koordination werden also alle P-N-Abstände innerhalb der Funktion angenähert, jedoch nicht vollständig ausgeglichen. Ähnlich wie bei den Guanidinen liegen somit die Bindungslängen im koordinierten Zustand zwischen denen der protonierten Form und der freien Base.^[220] Tabelle 38 zeigt, daß die Unterschiede in den Bindungslängen in Abhängigkeit von der Bindungssituation trotz ihrer geringen Beträge durchaus signifikant sind.

Tabelle 38. Charakteristische Bindungslängen (pm) in der Iminophosphorsäuretriamidgruppe in Abhängigkeit von der Bindungssituation.

	MeP ₁ ^[220]	41	24 × 3HOTf
∅(P-N) (pm)	165.8	163.4 ^[a]	161.8 ^[a]
P=N (pm)	156.1(1)	159.5 ^[a]	160.7 ^[a]
	frei	koordiniert	protoniert

^[a] Mittelwert aus den entsprechenden Bindungslängen zweier Funktionen

Das Auftreten der bei Cobalt(II) extrem selten strukturell charakterisierten^[268] trigonal-monopyramidalen Koordinationsform erklärt, daß keine Vergleichsdaten von Verbindungen mit gleichem Donorsatz vorliegen. Die beiden übrigen Fälle, in denen diese Geometrie eingenommen wird (Abbildung 85), beinhalten immer tripodal-tetradentate Liganden.^[268,286]

Tabelle 39. Vergleich wichtiger Strukturparameter von **32**, Kalium[tris((N-tert-butylcarbamoyl)methyl)aminatocobaltat(II)]^[268] und Tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyethyl)aminocobalt(II)-bis(tetraphenylborat)^[286].

	41	Kalium[tris((N-tert-butylcarbamoyl)methyl)aminatocobaltat(II)] ^[268]	Tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyethyl)aminocobalt(II)bis(tetraphenylborat) ^[286]
Co-N _{ax} (pm)	211.1(3)	205.0(2)	210.7(8)
∅(Co-N _{äq}) (pm)	197.2	197.2	194.7
d(Co-E _{äq}) (pm)	11	19 ^[a]	31
∅(N _{ax} -Co-N _{äq}) (°)	82.6	84.4	99.2
∅(N _{äq} -Co-N _{äq}) (°)	120.44(12)	119.1	117.5

^[a] in Richtung der freien Koordinationsstelle

Tabelle 39 zeigt, daß im Vergleich zu den beiden übrigen strukturell charakterisierten Co(II)-Komplexen mit trigonal-monopyramidaler Geometrie in **41** nur geringe Abweichungen von den idealerweise erwarteten Werten auftreten. Insbesondere die sehr geringe axiale Verzerrung des Zentralatoms aus der Äquatorebene ist bemerkenswert. Berücksichtigt man, daß die trigonal-monopyramidale Koordinationsform häufig bei starker sterischer Abschirmung des Metallzentrums gefunden wird, so kann die Struktur von **41** als Hinweis darauf interpretiert werden, daß der räumliche Anspruch der Hexamethyliminophosphorsäuretriamideinheit jenen der Tetramethylguanidin-Funktion nochmals deutlich übertrifft. Dies würde auch die geringe Stabilität von Komplexen des Liganden **24** gegenüber denen von Ligand **15** erklären.

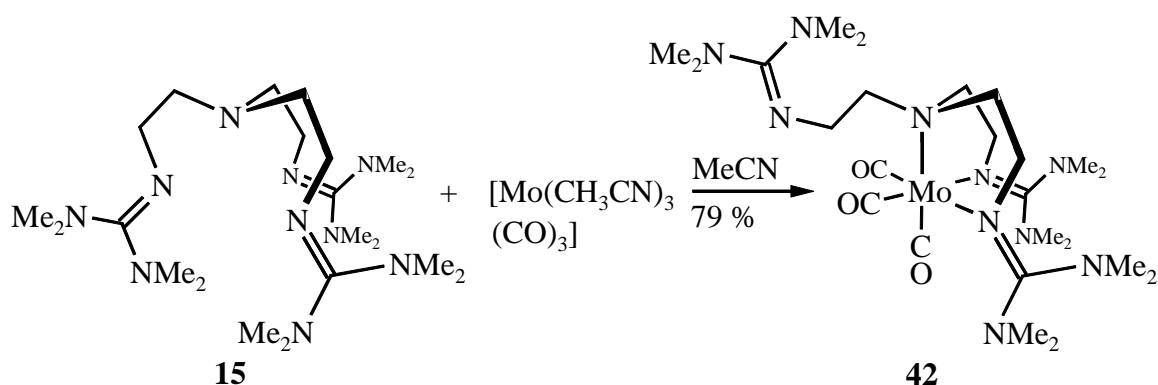
4.6 Molybdän-Komplexe

Da sich die (C=N)- und die (P=N)-Valenzschwingung der beschriebenen Komplexe nur wenig als Indikator für die Bindungseigenschaften der Donorgruppen eignen, wurde versucht, Donor- beziehungsweise Akzeptorfähigkeiten dieser Funktionen anhand ihres Einflusses auf die (C-O)-Valenzschwingung in Molybdän(0)-Carbonylkomplexen zu untersuchen.

4.6.1 Synthetisierte Komplexe

4.6.1.1 Tricarbonyl{*fac*-tris-(2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}-molybdän(0) **42** und Struktur im Kristall

Zu diesem Zweck wurde zunächst der Ligand **15** stöchiometrisch mit $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3]$ ^[287] gemäß einer gebräuchlichen Verfahrensweise^[288-290] in trockenem MeCN umgesetzt und in einer Ausbeute von 79 % die Verbindung **42** als gelber Feststoff erhalten. Dabei sollte außerdem geprüft werden, ob der tripodal-tetradentate Ligand auch in der Lage ist, einen CO-Liganden zu verdrängen.



Schema 62. Darstellung von **42**.

Die Verbindung **42** ist im Festkörper relativ stabil und zersetzt sich an der Luft erst nach einiger Zeit unter Braunfärbung. Ihre Lösungen hingegen sind äußerst empfindlich gegen Oxidation. Löslich ist die Verbindung in MeCN sowie CHCl_3 und CH_2Cl_2 .

Die analytischen Daten zeigten eindeutig, daß alle drei CO-Liganden im Komplex noch vorhanden sind. Sowohl das EI-Massenspektrum als auch die elementaranalytischen Daten weisen eindeutig auf eine Verbindung $15 \times \text{Mo}(\text{CO})_3$ hin. Somit war entweder das Vorliegen eines nicht koordinierten Ligandarmes oder - wegen des sterischen Anspruchs der Guanidin-Funktionen weniger wahrscheinlich - eine Erhöhung der Koordinationszahl am Zentralatom auf 7 zu vermuten.

Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen jeweils zwei Sätze magnetisch äquivalenter Guanidin-Funktionen und Carbonylliganden, was im Einklang mit einer C_s -Symmetrie der Struktur steht. Im ^1H -NMR-Spektrum ist das daher theoretisch zu erwartende 1 : 2-Aufspaltungsmuster wegen Überlagerung der Signale nicht eindeutig erkennbar.

Durch eine Kristallstrukturanalyse konnte das vermutete Vorliegen eines nicht koordinierten Ligandarmes belegt werden. **42** kristallisiert aus einer mit trockenem Diethylether überschichteten Lösung in absolutem MeCN in unregelmäßigen, gelben Kristallen triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$ mit den Zellkonstanten $a = 1006.0(2)$ pm, $b = 1259.5(2)$ pm, $c = 1529.3(2)$ pm, $\alpha = 66.470(12)^\circ$, $\beta = 75.237(9)^\circ$, $\gamma = 76.840(15)^\circ$ und $V = 1700.3(5) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ mit einem Solvensmolekül je Formeleinheit ($R = 0.0334$).

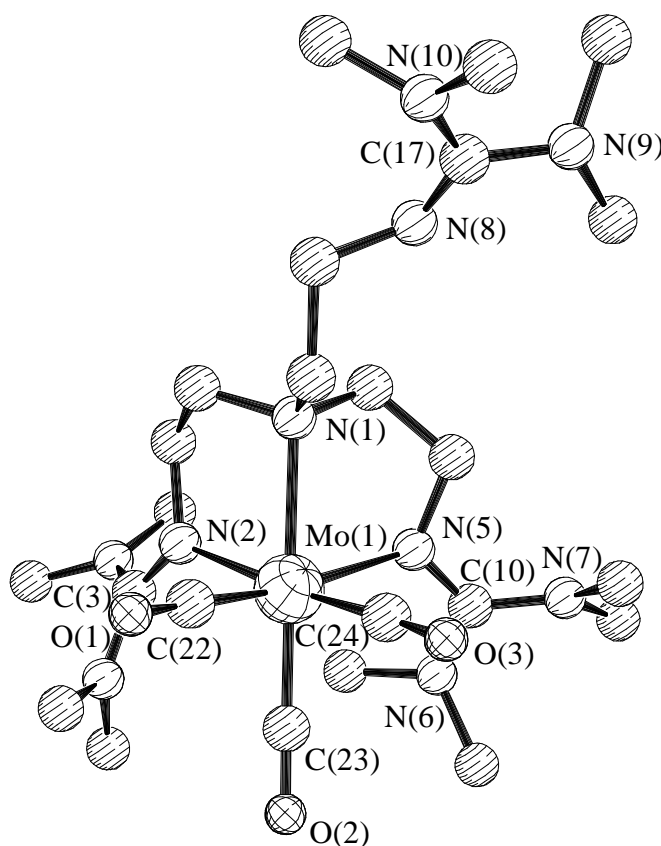


Abbildung 90. Struktur von **42** im Kristall.

Tabelle 40. Summen von Umgebungswinkeln ($^\circ$) in **42**.

$\Sigma(\angle) \text{N}(2)$	359.8	$\Sigma(\angle) \text{C}(3)$	360.0
$\Sigma(\angle) \text{N}(5)$	352.1	$\Sigma(\angle) \text{C}(10)$	359.9

Tabelle 41. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in **42**.

Mo(1)-N(1)	235.4(2)	O(3)-C(24)	117.6(4)
Mo(1)-N(2)	233.6(2)	C(10)-N(5)	131.1(3)
Mo(1)-N(5)	231.9(2)	C(10)-N(6)	137.2(4)
Mo(1)-C(22)	193.0(3)	C(10)-N(7)	137.2(4)
Mo(1)-C(23)	192.4(3)	C(17)-N(8)	127.6(4)
Mo(1)-C(24)	192.4(3)	C(17)-N(9)	139.6(4)
O(1)-C(22)	117.7(4)	C(17)-N(10)	137.8(4)
O(2)-C(23)	118.2(4)	N(11)-C(25)	114.0(7)
N(1)-Mo(1)-N(2)	75.20(7)	N(5)-Mo(1)-C(22)	167.41(10)
N(1)-Mo(1)-N(5)	75.04(8)	N(5)-Mo(1)-C(23)	101.81(10)
N(1)-Mo(1)-C(22)	96.435(10)	N(5)-Mo(1)-C(24)	88.24(11)
N(1)-Mo(1)-C(23)	175.64(10)	C(22)-Mo(1)-C(23)	87.16(12)
N(1)-Mo(1)-C(24)	99.66(10)	C(22)-Mo(1)-C(24)	84.04(12)
N(2)-Mo(1)-N(5)	91.82(8)	C(23)-Mo(1)-C(24)	83.13(13)
N(2)-Mo(1)-C(22)	94.95(10)	Mo(1)-C(22)-O(1)	175.9(2)
N(2)-Mo(1)-C(23)	102.09(10)	Mo(1)-C(23)-O(2)	177.9(3)
N(2)-Mo(1)-C(24)	174.64(10)	Mo(1)-C(24)-O(3)	176.0(3)

In der im innersten Ligandgerüst annähernd C_S -symmetrischen molekularen Struktur liegt, wie erwartet, ein facial koordinierender Ligand **15** mit einem nichtkoordinierten Ligandarm und somit einer nicht an das Metall gebundenen Guanidingruppe vor. Das Molybdänzentrum ist dabei verzerrt oktaedrisch von drei facialen Carbonylliganden, der tertiären Aminogruppe und den übrigen beiden Guanidin-Funktionen umgeben. In der facialen Anordnung manifestiert sich die Konkurrenz der drei π -Akzeptorliganden CO um π -Rückbindungsanteile der Metall-d-Orbitale.

Die beiden koordinierten Guanidin-Funktionen unterscheiden sich von der ungebundenen am „dangling-arm“ des Liganden, wie schon in **30** und **37** gefunden, in den Längen der C-N(Imin)-Bindungen und den C-NMe₂-Bindungsabständen zu den peripheren Dimethylaminogruppen: Während in den beiden koordinierten Gruppen die Mittelwerte 131.4 pm für die C-N(Imin)- und 137.1 pm für die C-NMe₂-Abstände betragen, liegen die entsprechenden Werte in der nichtkoordinierten Guanidin-Funktion bei 127.6(4) pm beziehungsweise 138.7 pm. Ansonsten weisen beide die üblichen Strukturmerkmale mit trigonalplanar umgebenen zentralen Kohlenstoff- und Stickstoffatomen auf. Auch die Verdrillung der Ebenen gegen die zentrale CN₃-Einheit liegt im selben Bereich um 40°.

Die gefundenen Konformationen und Abstände geben keinerlei Hinweis auf eine π -Wechselwirkungskomponente in der Bindung der Guanidin-Funktionen an das Molybdänzentrum. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch die fast exakte Übereinstimmung in den Bindungslängen und Winkeln mit der Struktur des Komplexes $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{dien})]$.^[291] Der Ligand dien ist dabei ein reiner σ -Donor.

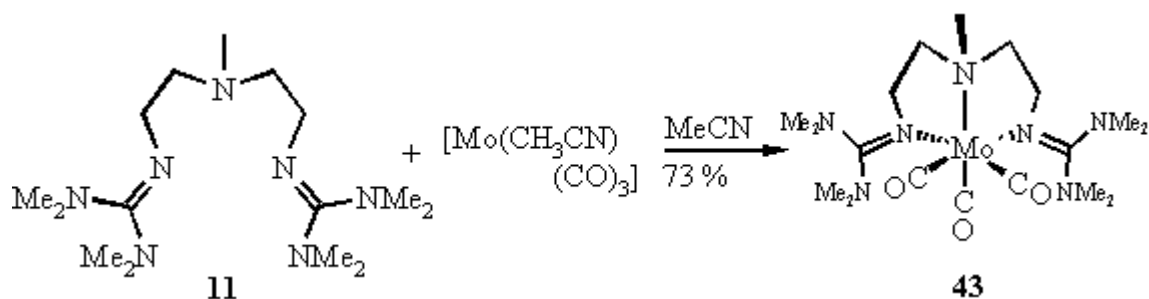
Tabelle 42. Vergleich ausgewählter, wichtiger Strukturparameter von **42** und $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{dien})]$.^[291]

	42	$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{dien})]$
$\text{Ø}(\text{Mo-N})$ (pm)	233.6	232.3
$\text{Ø}(\text{Mo-C})$ (pm)	192.6	194.3
$\text{Ø}(\text{C-O})$ (pm)	117.8	115.3
$\text{Ø}(\text{C-Mo-C})$ (°)	84.8	85.3

Daß die Mo-N-Abstände hier jedoch kaum als Indikatoren für σ -Donoreigenschaften geeignet sind, zeigt sich darin, daß in $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{dien})]$ keine Unterschiede in den Bindungslängen des Zentralatoms zu der sekundären und den beiden primären Aminfunktionen auftreten. Auch in Komplexen des Typs $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NR}_3)_3]$ wird eine durchschnittliche Mo-N-Bindungslänge von 231 pm gefunden.

4.6.1.2 Tricarbonyl{*fac*-methyldi(2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}-molybdän(0) **43**

Durch eine, der Synthese von **42** analoge, stöchiometrische Umsetzung von Ligand **11** mit $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CO})_3]$ in trockenem MeCN ließ sich in einer Ausbeute von 73 % die Verbindung **43** darstellen, die ebenfalls als gelber Feststoff erhalten wurde.



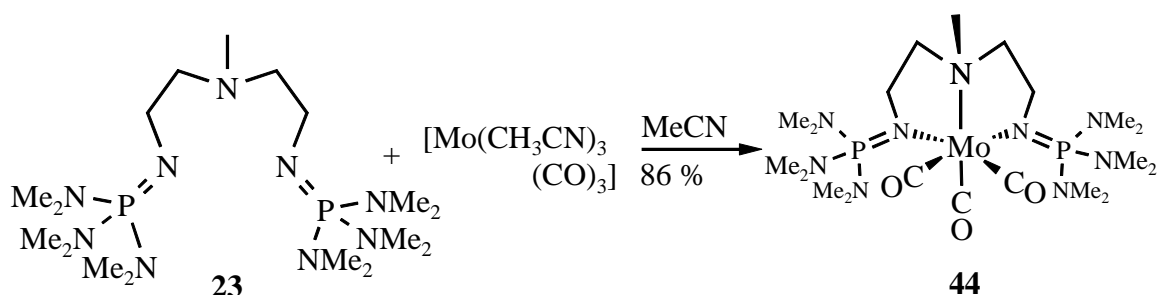
Schema 63. Darstellung von **43**.

Die Zusammensetzung von Verbindung **43** konnte durch Elementaranalyse bestätigt werden, die molekulare Struktur wird wiederum durch das Auftreten eines Molekülions im EI-Massenspektrum gestützt. Auch die IR- und NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit

jenen von Verbindung **42** weitgehend überein. Aufgrund der in **43** fehlenden Bande bei 1619 cm^{-1} kann diese in Verbindung **42** eindeutig der C=N-Valenzschwingung des freien Guanidins zugeordnet werden.

4.6.1.3 Tricarbonyl[*fac*-methyldi-(2-(tris(dimethylamino)phosphoranylidene-amino)ethyl)amin]molybdän(0) **44**

Nach wiederum derselben Synthesemethode wurde in einer Ausbeute von 86 % Verbindung **44** als gelber Feststoff erhalten:



Schema 64. Darstellung von **44**.

Die Zusammensetzung von Verbindung **44** wurde durch die elementaranalytischen Daten sowie das Auftreten eines Molekülions im EI-Massenspektrum bestätigt. Die Verbindung zeigt dieselben Löslichkeitseigenschaften wie **43** und **42**, allerdings sind ihre Lösungen deutlich weniger empfindlich.

Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen zwei Sätze Carbonylliganden (CO trans zur tertiären Amin- oder Iminophosphorsäuretriamid-Funktion), was im Einklang mit einer C_3 -Symmetrie der Struktur steht. Im ^1H -NMR-Spektrum ist das theoretisch zu erwartende 1 : 2-Aufspaltungsmuster wegen Überlagerung der Signale und zusätzliche PH-Kopplung nicht eindeutig erkennbar.

4.6.2 Diskussion der IR-Daten der synthetisierten Komplexe

Für näherungsweise C_3 -symmetrische Komplexe wie **42-44** werden insgesamt drei Carbonyl-Schwingungsbanden erwartet. Davon gehört eine der Rasse a' und zwei der Rasse a'' an. Häufig wird dabei gefunden, daß die beiden Banden der Rasse a'' überlappen.

Lage und Zahl der gefundenen Banden bestätigen eindeutig, daß es sich in allen drei untersuchten Fällen um *fac*-Komplexe handelt. Für *mer*-Verbindungen wären drei deutlich getrennte und zu höheren Wellenzahlen verschobene Banden zu erwarten.^[292] Für **44** belegen die gefundenen Daten die angenommenen *fac*-Koordination des Liganden **23**.

Auch in den Fällen von **42-44** überlappen die beiden Schwingungsbanden der Rasse a'' , die Maxima sind jedoch noch unterscheidbar. Lage und Zahl der Banden sind, auch für bekannte vergleichbare Systeme, in Tabelle 43 angegeben.^[293]

Tabelle 43. Wellenzahlen (cm^{-1}) und Bandenzuordnung der CO-Valenzschwingungen in **42-44** und Vergleichsverbindungen.

Verbindung	$\nu_1(a')$	$\nu_2(a'')$	$\nu_3(a'')$	Matrix
43	1879	1740	1728	KBr
42	1883	1740	1730	KBr
44	1875	1734	1719	KBr
[Mo(CO) ₃ (tacn)]	1850	1720		KBr
[Mo(CO) ₃ (dien)]	1887	1734		Nujol
[Mo(CO) ₃ (N-methyldi(methylbenzimidazolyl)amin)]	1890	1763	1748	KBr
[Mo(CO) ₃ (py) ₃]	1888	1746		Nujol

Ein Vergleich ergibt für **42** und **43** im Rahmen der Fehlergrenzen etwa dieselben Wellenzahlen, für **44** liegen sie geringfügig darunter. Dies deutet auf höhere Rückbindungsanteile zum Carbonylliganden aufgrund des starken Donorcharakters des chelatisierenden Iminophosphorsäuretriamids im Vergleich zum Guanidin hin.

Im Vergleich mit den Daten der übrigen Verbindungen bestätigen sich die schon anhand der Strukturanalysen vermuteten Sachverhalte. Obwohl immer ein Synergismus der verschiedenen Ligandcharakteristika zu berücksichtigen ist, wirken doch offenbar beide Donorgruppen als reine σ -Donoren, ohne jede effektive π -Wechselwirkung mit dem Metallzentrum.^[294] Dabei sind sie in der Summe von Donor- und Akzeptoreigenschaften etwa den Pyridin- oder tertiären Amin-Donorfunktionen vergleichbar.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Ziele

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, extrem basische Guanidin- und Iminophosphorsäuretriamid-Funktionen als N-Donorzentren (Abbildung 91) in mehrzählige Chelatliganden definierter Leitstrukturen zu integrieren. Zur Vermeidung von Problemen durch das Auftreten von Tautomeren sowie zur Steigerung der N-Basizität sollten dabei vollständig alkylierte Donorgruppen verwendet werden.

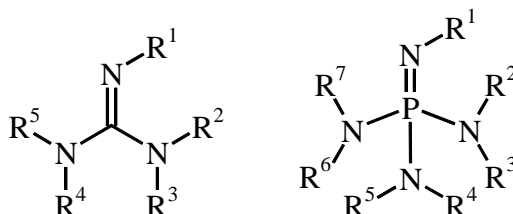
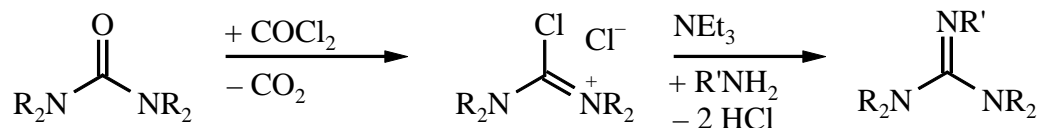


Abbildung 91. Grundstrukturen der Guanidine und Iminophosphorsäuretriamide.

Weiterhin sollten die Koordinationseigenschaften dieser neuen Ligandklassen untersucht werden. Der Schwerpunkt lag hierbei auf der Darstellung von Mangan- und Eisenkomplexen sowie auf Zinkverbindungen, um deren Eignung als biomimetische Modelle und für technische Anwendungen, etwa als Bleichkatalysatoren, in wässriger Lösung zu prüfen.

5.2 Synthese und Stabilität der Liganden

Die Synthese der neuartigen Oligoguanidine gelingt aus primären Polyaminen durch Umsetzung mit Vilsmeier-Salzen, die ihrerseits aus Tetraalkylharnstoffen und Phosgen erhalten werden:



Schema 65. Synthese von Oligoguanidinen durch Kondensation von Vilsmeier-Salzen mit Oligoaminen.

Es wurden insgesamt 17 neue Guanidin-Verbindungen synthetisiert. Stellvertretend sind im folgenden die sechs wichtigsten Vertreter der Oligoguanidin-Liganden aufgeführt:

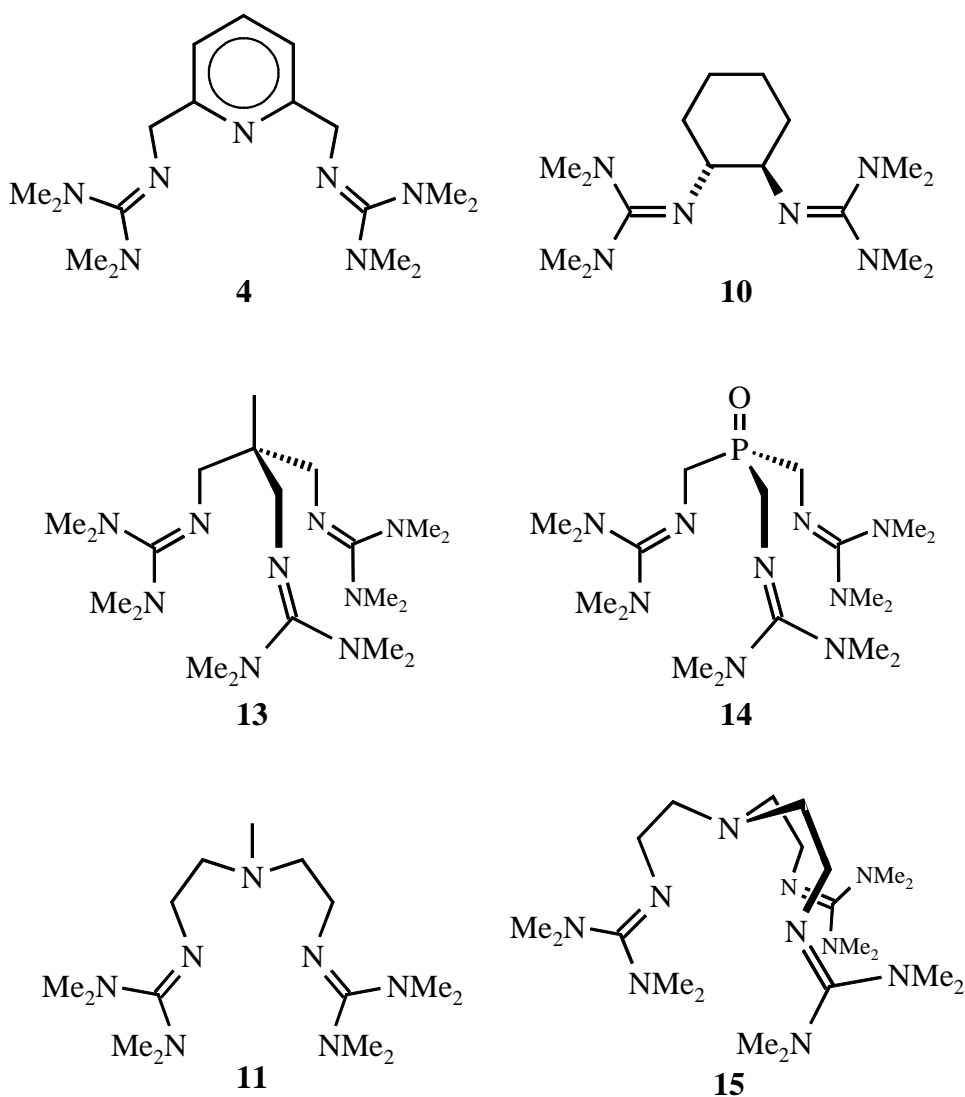
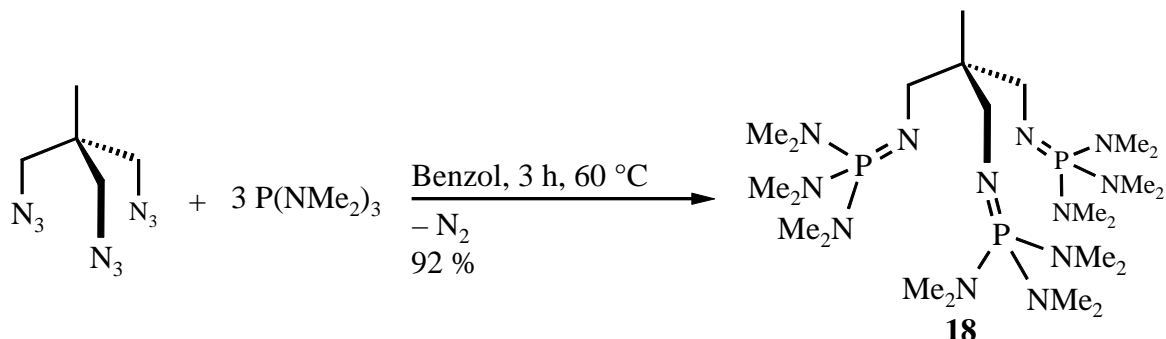


Abbildung 92. Wichtige Vertreter der neuen Oligoguanidin-Liganden.

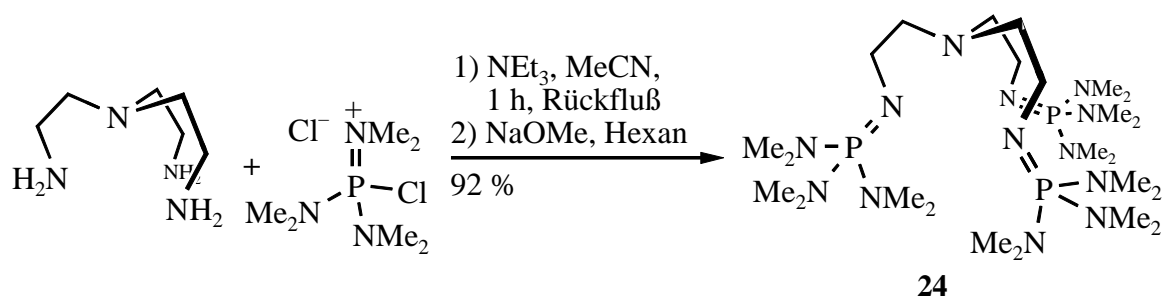
Zur Synthese der insgesamt 3 neuartigen Oligoiminophosphorsäuretriamid-Ligandtypen dienten zwei verschiedene Methoden:

- 1) Die Staudinger-Reaktion im Falle von Verbindung **18**:



Schema 66. Darstellung von **18** durch Staudinger-Reaktion.

- 2) Die Kondensation von Chlorphosphoniumsalzen mit primären Oligoaminen, z. B.:



Schema 67. Synthese neuartiger Oligoiminophosphorsäuretriamide am Beispiel von **24**.

Folgende Trends in der Hydrolyse- und Oxidationsbeständigkeit dieser neuen Ligandtypen wurden gefunden:

- Die extrem basischen Peralkylguanidine liegen in wässrigen Systemen bis weit in den alkalischen Bereich hinein protoniert vor. Sie sind in dieser Form bei saurem bis neutralem pH-Wert weitgehend hydrolysestabil, während im alkalischen Medium eine merkliche Hydrolyse zum Harnstoff eintritt (Halbwertszeit: mehrere Stunden bis Tage).
- Die ebenfalls stark basischen Peralkyliminophosphorsäuretriamide sind deutlich stabiler gegen Hydrolyse als die Guanidine. Auch hier erfolgt die Hydrolyse bevorzugt in alkalischer Umgebung (Halbwertszeit: mehrere Tage bis Wochen).
- In der N-protonierten Form (und damit vermutlich auch in Koordinationsverbindungen mit Lewis-Säuren) ist die C-N- beziehungsweise P-N-Doppelbindung vor oxidativem und (in Abwesenheit von Hydroxid-Ionen) hydrolytischem Angriff geschützt.

5.3 Koordinationschemie der neuen Liganden

Es wurden in erster Linie Komplexe dieser Liganden mit Mangan(II), Eisen(II) und Zink(II), in untergeordnetem Maße auch mit Cobalt(II) und Molybdän(0) untersucht.

5.3.1 Sterischer Anspruch

Die Synthese und strukturelle Charakterisierung von **25**, dem ersten tetraedrischen Mangan(II)-Komplex mit einem N_2Cl_2 -Donorsatz, belegt den außerordentlich hohen sterischen Anspruch dieser Liganden. Vergleichbare Addukte anderer zweizähliger Chelatliganden, die tertiäre Amine oder Heteroaromaten als N-Donorgruppen enthalten, liegen unter Koordinationsaufweitung oligo- oder polymer vor. Gleichzeitig wurde mit **25** das erste Beispiel eines chiralen Diguanidinkomplexes dargestellt:

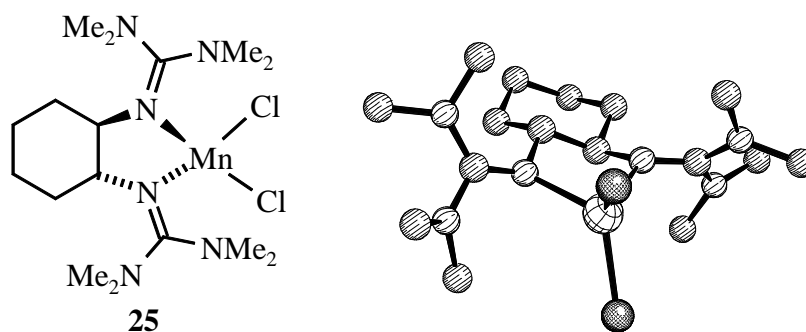


Abbildung 93. **25** und Struktur im Festkörper.

Der hohe sterische Anspruch der Tetramethylguanidin-Funktion führt dazu, daß es bisher noch nicht gelang, den auf dem Neopentan-Gerüst basierenden, potentiellen Tripod-Liganden **13** dreifach an ein Metallzentrum zu koordinieren. In beiden untersuchten Fällen wurde die Ausbildung eines mononuclearen Chelatkomplexes mit einer ungebundenen Donorfunktion („dangling arm“) strukturell nachgewiesen.

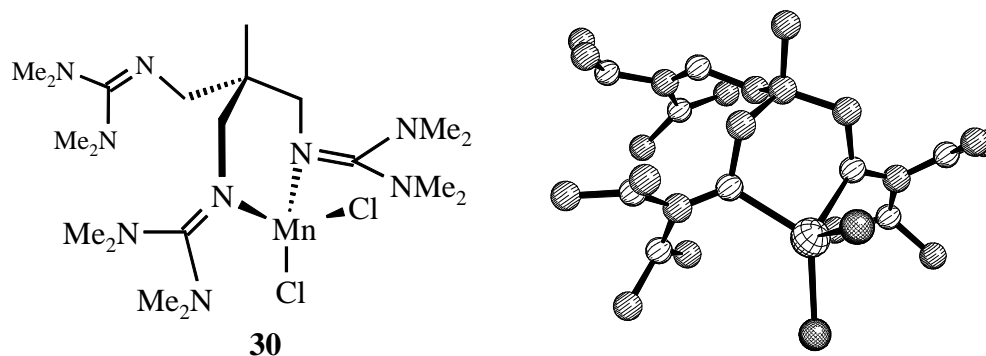
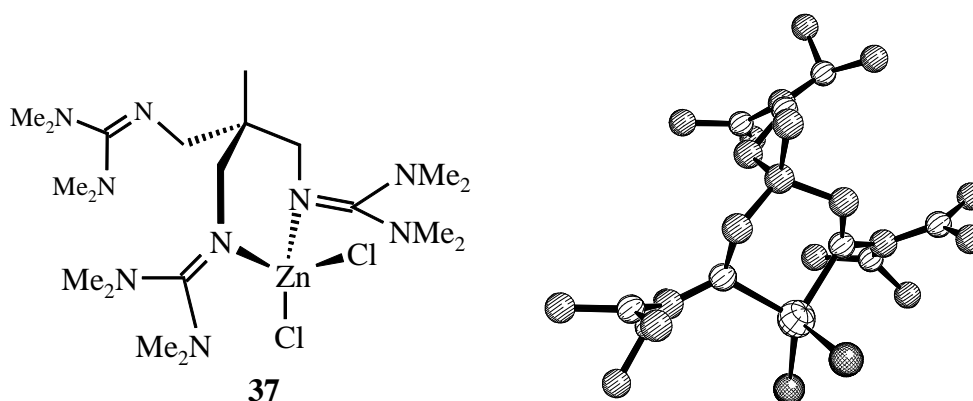


Abbildung 94. **30** und Struktur im Festkörper.

Abbildung 95. **37** und Struktur im Festkörper.

Im Gegensatz dazu konnten mit der vom tetradentaten Liganden tren abgeleiteten Verbindung **15** einige Tripod-Komplexe dargestellt werden:

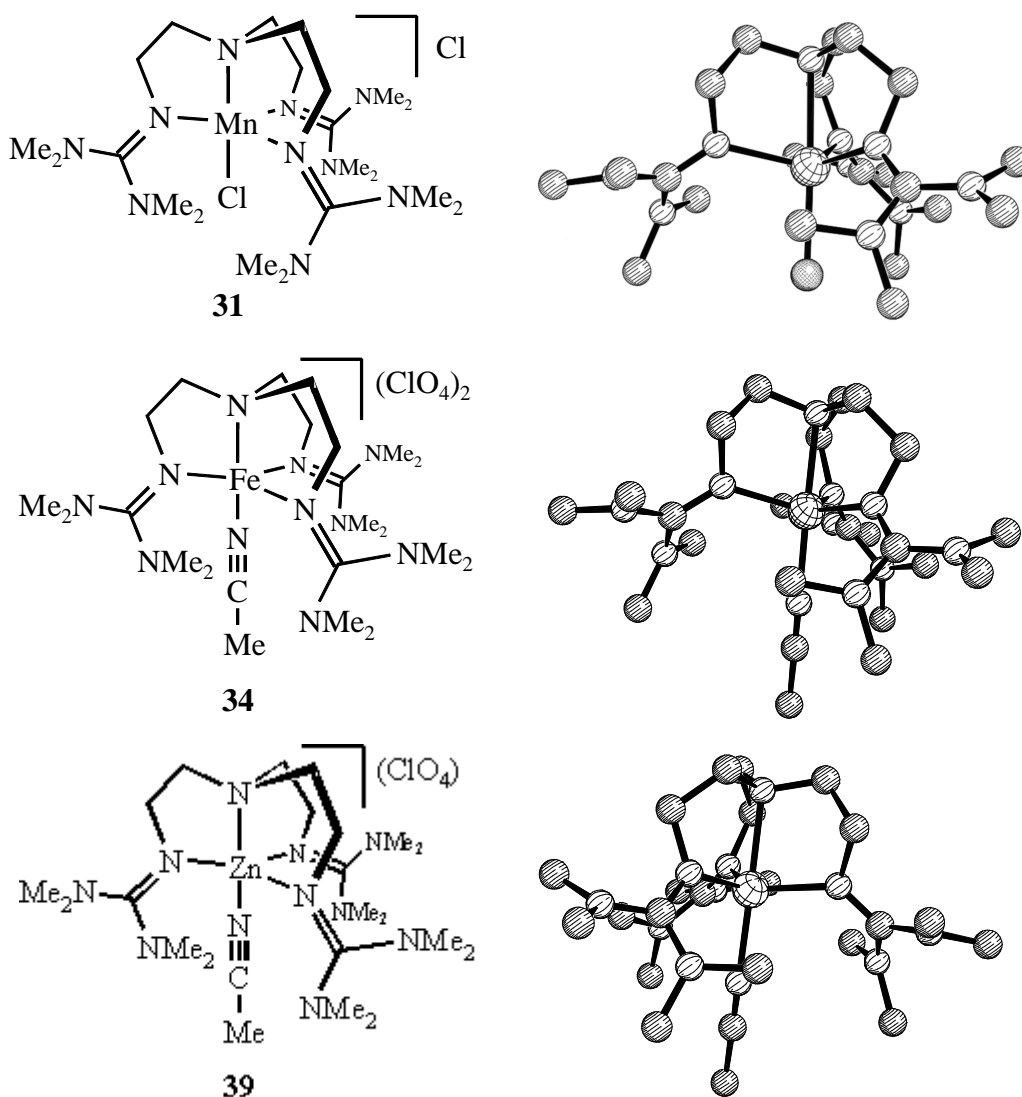


Abbildung 96. **31**, **34** und **39** mit Struktur im Festkörper als Beispiele für Tripod-Komplexe des Liganden **15**. In den Strukturbildern wurden die Gegenionen der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Tabelle 44. Vergleich relevanter Strukturdaten der Verbindungen **31**, **32**, **34** und **39**. Angegeben ist die effektive Ladung des Zentralatoms, der erwartete Ionenradius^[214], die Verzerrung des Zentralatoms aus der Äquatorialebene in Richtung des axial koordinierten, monodentaten Liganden sowie die Abstände des Zentralatoms zu den Guanidin-Stickstoffatomen und die Durchschnittswerte $d(N_{\text{äq}}-N_{\text{äq}})$ der topologischen Distanz zwischen zwei Guanidin-Haftatomen (jeweils in pm).

Verbindung	Zentralatom	Ionenradius (pm)	axiale Verzerrung (pm)	$d(M-N_{\text{Guan}})$ (pm)	$d(N_{\text{äq}}-N_{\text{äq}})$ (pm)
31	„Mn ^{IV} “	>89	51	218.3	367.3
32	Mn ^{II}	89	43	213.6	362.1
34	Fe ^{II}	85	37	207.6	353.9
39	Zn ^{II}	82	33	204.0	348.6

Zusammen mit den Ergebnissen der chemischen und elektrochemischen Untersuchungen weisen die charakterisierten Strukturen ebenfalls auf starke sterische Wechselwirkungen innerhalb und zwischen den einzelnen Guanidin-Funktionen hin. Der Schwerpunkt der sterischen Kompression ist in der Peripherie der Guanidin-Funktion bei den Dialkylamino-gruppen zu suchen.

Bislang ohne Erfolg blieben Versuche, einen Komplex des vergleichbaren, ebenfalls von tren abgeleiteten Liganden **24**, der drei sterisch noch anspruchsvollere Hexamethylimino-phosphorsäuretriamid-Funktionen enthält, strukturell zu charakterisieren.

Daß die Iminophosphorsäuretriamid-Funktion tatsächlich sterisch noch anspruchsvoller ist als die Tetramethylguanidingruppe, zeigt sich auch in der Struktur des Komplexes **41**:

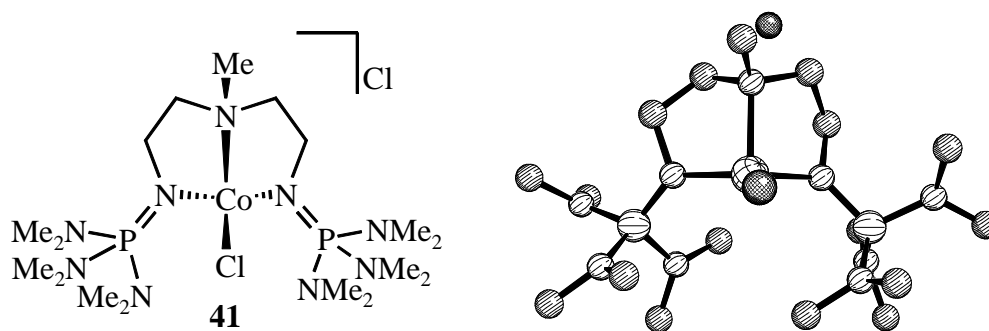


Abbildung 97. **41** und Struktur im Festkörper.

Neben der erstmaligen Charakterisierung eines komplexgebundenen Iminophosphorsäuretriamids überhaupt wurde dabei die (nicht nur) bei Cobalt(II)-Komplexen extrem selten beschriebene, trigonal-monopyramidale Koordination ermittelt. Darüber hinaus konnte diese Koordinationsform erstmalig in einem Cobalt(II)-Komplex mit einem dreizählig chelatisierenden Liganden erreicht werden, während es sich bei allen literaturbekannten Beispielen

dieses Strukturtyps ausschließlich um tripodal-tetradentate Liganden vom tren-Typ mit sterisch extrem anspruchsvollen Donorgruppen handelt. Aus der Tatsache, daß die analoge Guanidinverbindung **40** trigonal-bipyramidal und molekular aufgebaut ist, kann somit geschlossen werden, daß der Raumbedarf der Peripherie von Oligoiminophosphorsäuretriamiden jenen der Oligoguanidine noch übersteigt.

5.3.2 Donorcharakter der Liganden

Grundsätzlich sind Guanidin- wie auch Iminophosphorsäuretriamid-Funktionen wesentlich basischer als tertiäre Amin-Funktionen, was sich auch in den Bindungslängen entsprechender Komplexe manifestiert. So sind darin M-N(Guanidin)-Abstände generell kürzer als jene zu einem tertiären Aminliganden, wie beispielsweise folgender Vergleich zeigt:

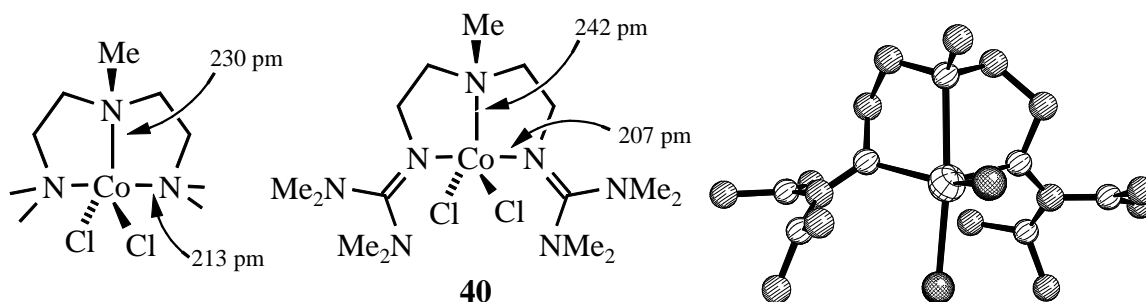


Abbildung 98. Vergleich der Co-N-Bindungslängen zwischen $[\text{CoCl}_2(\text{Me}_5\text{dien})]$ und **40** sowie Struktur von **40** im Festkörper.

In keinem der untersuchten Komplexe wurden anhand der Bindungslängen Anzeichen für eine π -Donorwechselwirkung der Funktionen mit dem Metallzentrum gefunden. Daß auch keine effektiven π^* -Akzeptoreigenschaften vorliegen, konnte durch Analyse der IR-Daten von **42-44** gezeigt und für die Guanidin-Funktion überdies anhand der Struktur von **42** belegt werden.

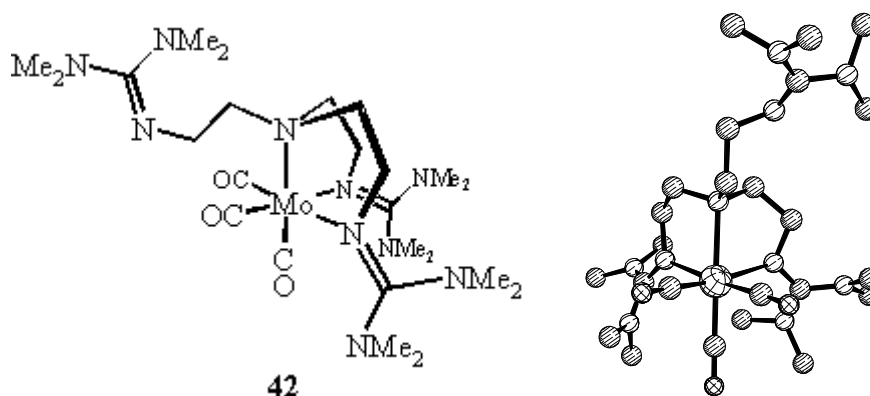


Abbildung 99. **42** und Struktur im Festkörper.

Darin stimmen alle entsprechenden Mo-N- und Mo-C-Abstände sehr genau mit denen überein, die auch im Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{dien})]$ des reinen σ -Donorliganden gefunden werden. Daß hier eine „dangling arm“-Struktur vorliegt, weist auf die gegenüber CO schlechteren Ligandeneigenschaften der Tetramethylguanidin-Funktion hin. Damit wurde in allen untersuchten Komplexen ausschließlich eine σ -Donorwirkung der Guanidin- und der Iminophosphorsäuretriamid-Funktion beobachtet. Im Vergleich zu anderen sp^2 -Stickstoffdonoren, wie etwa N-Heteroaromaten, sind die σ -Donorqualitäten beider Funktionen gemäß der IR-spektroskopischen und kristallstrukturanalytischen Daten näherungsweise als äquivalent einzustufen.

Abhängig von der Bindungssituation werden in beiden Donorfunktionen folgende charakteristischen Änderungen gefunden:

Tabelle 45. Charakteristische Bindungslängen (pm) in der Guanidin- ($\text{X} = \text{C}$) und Iminophosphorsäuretriamidgruppe ($\text{X} = \text{P}$) in Abhängigkeit von der Bindungssituation.

X	frei		koordiniert		protoniert		mit konjugiertem π -Akzeptor A	
	X-N (pm)	X=N (pm)	X-N (pm)	X=N (pm)	X-N (pm)	X=N (pm)	X-N (pm)	X=N (pm)
C	127	139	132	136	133	133	133	139
P	157	166	159	163	161	161	--	--

Diese Charakteristika können, wie hier für die Guanidingruppe gezeigt, anhand eines einfachen Bildes verdeutlicht werden:

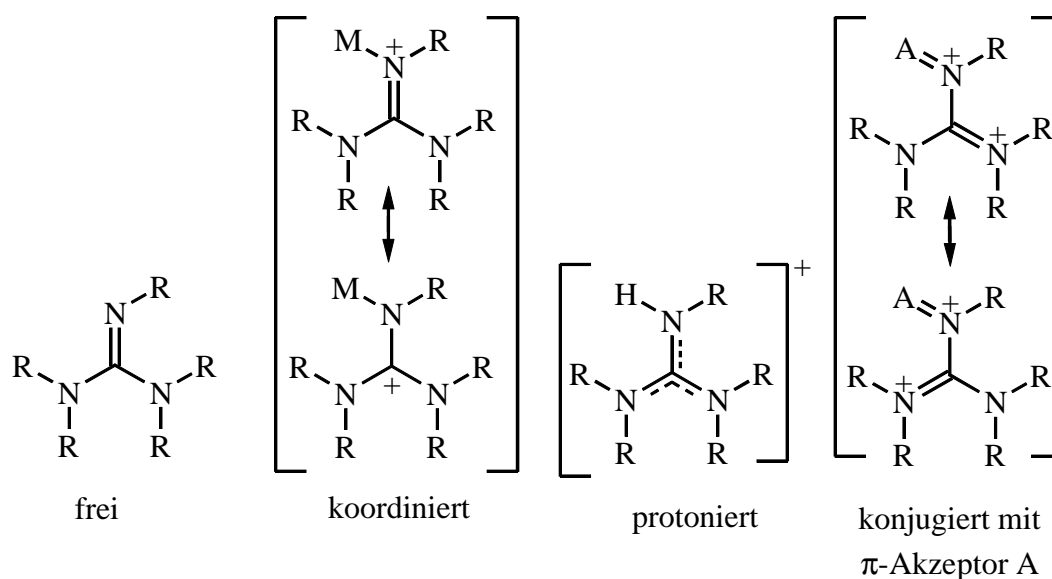
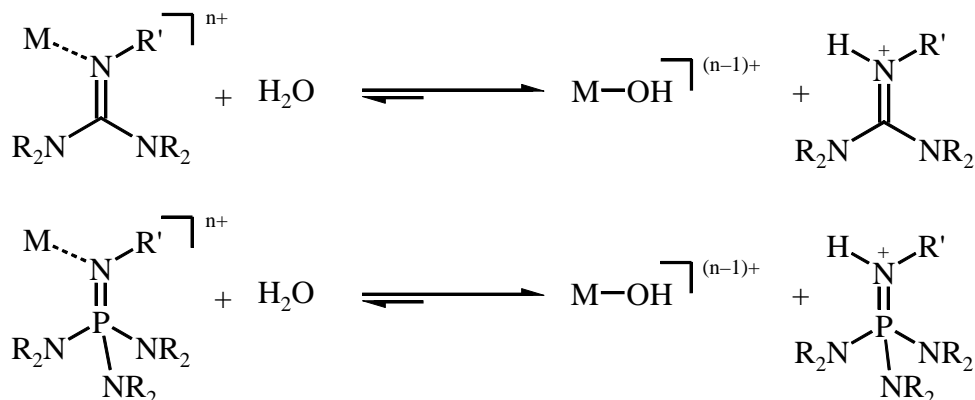


Abbildung 100. Strukturelle Veränderungen in Guanidinen in Abhängigkeit von der Bindungssituation.

5.3.3 Hydrolyselabilität der M-N-Bindung

Für das Verständnis der chemischen Reaktivität der hier beschriebenen Komplexe ist es wichtig, die folgende Reaktion - die Konkurrenz eines Protons und des Metallkations M^{n+} als Lewis-Säure um die Elektronendichte am Guanidin- beziehungsweise Iminophosphorsäuretriamid-Stickstoffatom zu berücksichtigen.



Schema 68. Gleichgewichte bei Konkurrenz eines Protons und eines Metallkations M^{n+} als Lewis-Säure um die Elektronendichte am Guanidin- beziehungsweise Iminophosphorsäuretriamid-Stickstoffatom.

Es zeigte sich, daß zumindest mit den hier eingesetzten Lewis-Säuren Mangan(II), Eisen(II), Zink(II) und Cobalt(II) das Komplexbildungsgleichgewicht in Gegenwart von Wasser auf der rechten Seite liegt. Bevorzugt bilden sich also Guanidinium- beziehungsweise Tetraaminphosphoniummetallate, was schließlich der Grund dafür ist, daß die vorgestellten Komplexsynthesen vorzugsweise in nichtwässrigen Lösungsmitteln durchgeführt wurden.

Die Ursachen dieser Labilität dürften in einem komplexen Zusammenspiel thermodynamischer Faktoren liegen. Neben der Stärke der Metall-Ligand-Bindung sind damit auch beispielsweise die Protonenaffinität des Liganden oder die Solvatationsenthalpie der Komplexe und ihrer Hydrolyseprodukte von Bedeutung.

Das anfangs gesetzte Ziel, Chelatkomplexe mit neuartigen, extrem basischen N-Donorfunktionen zu synthetisieren, ist somit erreicht worden. Für Komplexe der hier untersuchten Kationen ist jedoch aufgrund der hydrolytischen Labilität der Guanidin- und Iminophosphorsäuretriamid-Metall-Bindung die Chemie auf nichtwässrige Systeme beschränkt.

5.4 Ausblick

Erste Ergebnisse in der eigenen Arbeitsgruppe (M. Merz, V. Raab) zeigen, daß in der Tat mit anderen Metallkationen eine Koordinationschemie dieser hier erstmalig synthetisierten Liganden in wässriger Umgebung möglich ist. So läßt sich beispielsweise Kupfer(II) in wässrigen Lösungen mit den neuen Liganden sehr selektiv und irreversibel koordinieren. Damit deutet sich für Kupfer(II) und andere Kationen eine faszinierende Koordinationschemie dieser Verbindungen in wässrigen Medien an.

In aprotischen Lösungsmitteln könnten die vorgestellten, zum Teil auch chiralen Liganden als Chelatbildner für metallorganische Reagenzien wie etwa RLi , RMgX oder RZnX dienen, um unter Ausnutzung des großen sterischen Anspruchs der Donorfunktionen eine hocheffektive asymmetrische Induktion zu erreichen.

Insbesondere die tetradentaten Liganden vom tren-Typ könnten Kationen wie Lithium(I), Magnesium(II) oder Zink(II) in nichtwässriger Umgebung derart gut koordinieren, daß Oligomere des Typs $[\text{MX}_n]$ gespalten und gleichzeitig die Metall-Anion-Bindung geschwächt wird, womit eine Erhöhung der Nucleophilie des Anions verbunden wäre.

Die starke Basizität und der hohe sterische Anspruch beider Donorgruppen legen darüber hinaus den Einbau der Funktionen in Verbindungen nahe, die in molekularer beziehungsweise makromolekularer Form als Protonenschwämme dienen könnten.

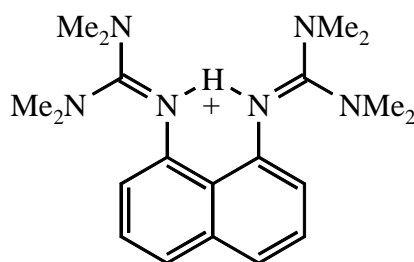


Abbildung 101. Beispiel eines möglichen Protonenschwammes auf Tetramethylguanidin-Basis.

Die Reihe der möglichen Verwendungen ließe sich noch fortsetzen. Ihre Untersuchung und praktische Umsetzung ist weiterführenden Arbeiten vorbehalten, die derzeit in der eigenen Gruppe durchgeführt werden.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Arbeitsvorgänge zur Darstellung luftempfindlicher Verbindungen wurden in heiß zusammengesetzten und im Ölpumpenvakuum abgekühlten Glasapparaturen unter einer Schutzgasatmosphäre von nachgereinigtem Argon (Trocknung mit P_4O_{10} -Granulat) durchgeführt. Die Einwaage luft- bzw. hydrolyseempfindlicher Substanzen erfolgte in einer Glovebox (Typ MB 150 BG-I, Fa. Braun) unter Stickstoffatmosphäre. Alle Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden unter Schutzgasatmosphäre gereinigt, getrocknet und über aktiviertem Molekularsieb (Fluka 3 Å bzw. 4 Å) aufbewahrt.

6.2 Spektroskopische Methoden

Die Kernresonanzspektren wurden an den Geräten ARX 200, AC 300 und AM 400 der Firma Bruker aufgenommen. Alle aufgeführten ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren sind Protonen-Breitband-entkoppelt. Soweit nicht anders vermerkt, erfolgten die Messungen bei Raumtemperatur. Die Angabe der chemischen Verschiebung bezieht sich auf die δ -Skala, Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben. Als Standard dienten:

1H -NMR: Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel oder TMS
 CD_3CN (1.93 ppm), $CDCl_3$ (7.24 ppm), C_6D_6 (7.15 ppm), D_2O (4.65 ppm)

^{13}C -NMR: Lösungsmittelsignale oder TMS
 CD_3CN (118.2 ppm), $CDCl_3$ (77.00 ppm), C_6D_6 (128.00 ppm)

^{31}P -NMR: 85 %ige H_3PO_4 , externer Standard

Die Multiplizität der Signale wird durch folgende Abkürzungen wiedergegeben:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sex = Sextett, sep = Septett, m = Multiplett, br = breites Signal.

Infrarotspektren wurden mit einem FT-IR-Gerät IFS 88 FT der Firma Bruker aufgenommen. Feststoffe wurden als Nujol-Verreibung oder KBr-Preßling, Flüssigkeiten und Öle als Film vermessen. Form und Intensität der Absorptionsbanden werden durch folgende Ab-

kürzungen charakterisiert: w = weak, m = medium, s = strong, vs = very strong, br = breites Signal, sh = shoulder.

Massenspektroskopische Untersuchungen wurden an einem Spektrometer CH-7a (EI-MS, Elektronenenergie 70 eV) sowie an einem Hochauflösungs-Massenspektrometer 711 (FD-MS, Elektronenenergie 70 eV) der Firma Varian MAT am Fachbereich Chemie der Universität Marburg durchgeführt. Die angegebenen m/z -Werte beziehen sich auf Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit. Das Isotopenmuster der angegebenen charakteristischen Signale steht jeweils in Einklang mit deren natürlicher Isotopenverteilung (Berechnung über das Simulationsprogramm PC 8086 von Finnigan).

Magnetische Momente wurden nach der Evans-Methode bestimmt.^[225] Dazu wurde eine genau abgewogene Menge (2.0-5.0 mg) der paramagnetischen Verbindung in genau 1 ml einer 5%igen Lösung von Benzol in CD_3CN aufgenommen. Diese Lösung wurde in einer von reinem Lösungsmittelgemisch umgebenen, verschlossenen Kapillare NMR-spektroskopisch vermessen (400 MHz). Aus der im ^1H -NMR-Spektrum auftretenden Verschiebungsdifferenz des Benzolsignals in Hz zwischen dem reinen Solvens und dem in der Kapillare (das die paramagnetische Substanz gelöst enthält) wurde das magnetische Moment ermittelt gemäß:

$$\mu = 2.84 \times [(3 \times \Delta\nu \times M \times T \times V)/(4 \times \pi \times \nu_0 \times m)]^{0.5} \text{ (B.M.)}$$

μ	magnetisches Moment (B. M.)
$\Delta\nu$	Verschiebungsdifferenz des Benzolsignals in Hz
ν_0	Meßfrequenz (Hz)
V	Volumen, in dem die paramagnetische Substanz gelöst wurde (ml)
m	Einwaage der paramagnetischen Verbindung (g)
T	Meßtemperatur (K)
M	Molmasse der paramagnetischen Verbindung (g mol^{-1})

Der angegebene Fehler resultiert aus der Unsicherheit der Einwaage (± 0.1 mg) und kann durch Aufstellen einer Verdünnungsreihe sowie Mehrfachmessungen verringert werden. Die angegebene Formel zur Berechnung des magnetischen Moments gilt für Spektrometer mit supraleitenden Magneten.^[225]

6.3 Analytische Methoden

Elementaranalysen (C, H, N) wurden in der analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg durch Verbrennungsanalyse mit einem CHN-Rapid-Elementaranalysegerät der Firma Heraeus bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

Schmelz- oder Zersetzungspunkte wurden mittels einer Schmelzpunktapparatur SMP 20 der Firma Büchi bestimmt und sind nicht korrigiert.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden am Fachbereich Chemie der Universität Marburg sowie von der BASF AG Ludwigshafen jeweils an einem ENRAF-Nonius CAD4 Vierkreisdiffraktometer, an einem P4-Diffraktometer der Fa. Siemens sowie einem Flächendetektorsystem IPDS (Stoe) mit monochromatischer Mo-K α -Strahlung durchgeführt. Sie wurden mit Hilfe der Patterson-Methode sowie der direkten Methode (Programm SHELXS-97^[295]) gelöst und mit SHELXL-97^[296] verfeinert. Absorptionskorrekturen wurden mit SHELXA-97^[297] durchgeführt. Die Analyse von Wasserstoffbrückenbindungen erfolgte mit dem Platon^[298]-Programm.

6.4 Synthesen literaturbekannter Verbindungen

(*R,R*)-Trans-1,2-Diaminocyclohexan

Zu einer Lösung von 150.00 g (990.00 mmol) L(+)-Weinsäure in 400 ml Wasser werden unter Rühren 240 ml (222 g, 1.9 mol) 1,2-Cyclohexandiamin tropfenweise so schnell zugegeben, daß die Innentemperatur zwischen 60 und 70 °C bleibt. Unter Rühren werden nun 100 ml Essigsäure so schnell zugetropft, daß die Innentemperatur 90 °C nicht übersteigt. Die zähe, gelbe Suspension wird 2 h ohne Kühlung, danach 2 h im Eisbad nachgerührt. Über eine Glassinterfritte wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit 300 ml Wasser sowie 100 ml Ethanol gewaschen und getrocknet. Man kristallisiert aus Wasser (ca. 1800 ml) mit Aktivkohle um, wäscht mit Wasser und trocknet. Im Scheidetrichter wird der kristalline Feststoff mit 216 ml 6N KOH-Lösung versetzt, wobei sich ein Öl abscheidet. Gegebenenfalls werden noch KOH-Plätzchen bis zur Phasentrennung zugeben. Das Öl wird abgetrennt, die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 200 ml) nachextrahiert und die vereinigten organischen Phasen über KOH vorgetrocknet. Man filtert vom Trockenmittel und trocknet 3 Tage über Natriumspänen mit aufgesetztem Trockenrohr, wobei gelegentlich Natriumspäne nachfüllt werden. Die Lösung wird vom überschüssigen Natrium abdekantiert und eingedampft. Sollte danach ein Öl verbleiben, wird dieses erneut in Diethylether

aufgenommen und über Natrium getrocknet. Der schließlich verbleibende farblose Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 35.20 g (64 % d. Th. Lit.:^[195] 43 %) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 44-45 °C (Lit.:^[195] 44-45 °C)

C₆H₁₄N₂ (114.2)

Tris(aminomethyl)phosphanoxid

Eine heiße Lösung von 12.45 g (40.00 mmol) Tris(*N*-carbomethoxylaminomethyl)phosphanoxid^[196] in 250 ml Wasser wird unter Rühren mit einer Lösung von 38.80 g (123.00 mmol) Bariumhydroxid-Octahydrat in 250 ml kochendem Wasser versetzt. Die entstandene Suspension wird bei 65 °C 1 h gerührt, heiß über Celite filtriert und Kohlendioxid bis zu pH 7 eingeleitet. Man erhitzt zum Sieden, filtriert erneut über Celite und dampft das Solvens ab. Das verbleibende Öl wird mit einem Überschuß Ethanol versetzt, der ausgefallene Niederschlag über Celite abfiltriert, das Filtrat mit 30 ml Benzol versetzt und im Vakuum eingedampft. Dieser Vorgang wird gegebenenfalls so oft wiederholt, bis bei Zugabe von Ethanol nichts mehr ausfällt.

Eine (wegen geringerer Ausbeute) schlechtere Reinigungsmöglichkeit bietet die Überführung in das Hydrochlorid durch Versetzen einer ethanolischen Lösung des verunreinigten Amins mit stöchiometrischen Mengen HCl, Umkristallisation des Niederschlags aus EtOH/Wasser und erneutes Freisetzen des Amins mit NaOH.

Ausbeute: 4.38 g (80 % d. Th., Lit.:^[196] 100 %) farbloses Öl, hygroskopisch

¹H-NMR (200.1 MHz, D₂O): δ = 2.88 (d, ²*J*_{PH} = 5.0 Hz, 6H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, D₂O): δ = 35.20 (d, ¹*J*_{PC} = 69.70 Hz, CH₂) ppm.

³¹P-NMR (81.0 MHz, D₂O): δ = 54.80 (s, PO) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3338 s, 3278 s, 2885 w, 1605 m, 1414 w, 1155 s, 1069 w, 921 m, 840 s, 469 m cm⁻¹.

EI-MS: *m/z* (%) = 79.0 (95) [CH₆NOP⁺], 62.0 (100.00) [CH₃OP⁺].

C₃H₁₂N₃OP (137.1)

2,6-Bis(aminomethyl)pyridin

Zu einer unter Rückfluß siedenden Lösung von 20.84 g (148.64 mmol) Urotropin in 625 ml CH₂Cl₂ wird eine Lösung von 17.90 g (77.56 mmol) 2,6-Bis(bromomethyl)pyridin^[203] in

180 ml CH_2Cl_2 tropfenweise zugegeben. Die entstandene dicke Suspension wird über Nacht unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wird im Eisbad gekühlt, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Der Feststoff wird in einem Gemisch aus 815 ml EtOH, 160 ml Wasser und 205 ml konz. HCl gelöst und über Nacht unter Rühren auf 70 °C erhitzt. Die Lösung wird abgekühlt und über Nacht bei 0 °C aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit EtOH gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wird in 100 ml 50 % KOH gelöst und viermal mit je 500 ml Diethylether extrahiert. Die wässrige Phase wird danach noch 2 Tage kontinuierlich mit 600 ml Benzol extrahiert. Die organischen Extrakte werden über MgSO_4 getrocknet und das Solvens entfernt. Die verbleibenden Feststoffe oder Öle werden vereinigt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 10.60 g (73 % d. Th.) gelber Feststoff, hygroskopisch

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): δ = 7.64-7.56 (m, 1H, Aromaten-H), 7.12-7.07 (m, 2H, Aromaten-H), 3.88 (s, 4H, CH_2), 1.62 (s, 4H, NH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): δ = 161.84, 137.36, 119.52 (Aromaten-C), 48.19 (CH_2) ppm.

EI-MS: m/z (%) = 137.0 (39) [M^+], 120.0 (100) [$M^+ - \text{NH}_3$], 109.0 (45) [$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2^+$], 92.0 (51) [$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}^+$], 30.0 (35) [CH_4N^+].

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3$ (137.2)

(1,3-Dihydroisindol)kohlsäuredimethylamid

Eine Lösung von 1.00 g (2.02 mmol) **2** \times 2HBr in 5 ml Wasser wird mit 5 ml 50 % KOH versetzt und die trübe Mischung mit 15 ml MeCN extrahiert. Der organische Extrakt wird über Celite filtriert und das Solvens im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 0.3 g (78 % d. Th.) orangebrauner Feststoff, hygroskopisch

Schmelzpunkt: 118 °C (Lit.:^[193] 130 °C)

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): δ = 7.28 (s, 4H, Aromaten-H), 4.78 (s, 4H, CH_2), 2.92 (s, 6H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): δ = 163.59 (CN_2O), 137.30, 127.20, 122.29 (Aromaten-C), 54.20 (CH_2), 38.66 (CH_3) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3015 w, 2865 w, 1623 s [$\nu(\text{C}=\text{O})$], 1559 w, 1486 w [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1442 m, 1379 s, 1179 s, 1059 m, 761 s, 566 m cm^{-1} .

EI-MS: m/z (%) = 190.0 (49) [M^+], 146.0 (50) [$\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}^+$], 118.0 (100) [$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}^+$], 91.0 (35) [C_7H_7^+], 72.0 (90) [$\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}^+$], 28.0 (29) [CH_2N^+].

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (190.2)

N,N-Bis(dimethylaminomethylen)oxalsäurediamid

Unter Schutzgasatmosphäre werden 5.02 ml (4.61 g, 40.00 mmol) TMG in 200 ml Diethylether vorgelegt und unter Eiskühlung langsam 0.86 ml (1.27 g, 10.00 mmol) Oxalsäuredichlorid zugetropft. Das Eisbad wird entfernt und die Mischung 24 h unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Man entfernt das Solvens im Vakuum und extrahiert den Rückstand mit 3×50 ml Benzol. Die vereinigten Extrakte werden eingedampft und der Rückstand mit Diethylether gewaschen. Obwohl das erhaltene Produkt zweifelsfrei identifiziert wurde, weicht der Schmelzpunkt einer mehrfach nach Literaturangaben^[194] durch Umfällung aus absolutem Ethanol mit absolutem Diethylether gereinigten Probe signifikant vom dort gefundenen Wert ab. Verantwortlich dafür sind möglicherweise Spuren von Wasser, die sich mit der beschriebenen Reinigungsmethode nicht entfernen lassen.

Ausbeute: 1.15 g (39 % d. Th.) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 144-145 °C (Lit.:^[194] 170 °C)

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.93 (s, 12H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 170.00 (CN₃), 168.26 (CON), 40.19 (CH₃) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3437 br, 2942 w, 1584 br, 1519 s, 1468 m, 1400 s, 1344 s, 1232 w, 1166 m, 1065 w, 1013 w, 854 w, 811 sh, 786 m, 693 w cm⁻¹.

UV/Vis (MeCN): $\lambda_{\max}(\epsilon)$ = 249 nm (198000).

FD-MS: m/z (%) = 283.9 (20) [M^+], 141.9 (100) [C₆H₁₂N₃O⁺].

C₁₂H₂₄N₆O₂ (284.4)

CHN:	gef.:	C 49.93	H 8.44	N 28.83
	ber.:	C 50.69	H 8.51	N 29.55

1,1,3,3-Tetramethyl-2-dodecylguanidin

Darstellung gemäß AAV2. Reinigung der freien Base durch Destillation im Vakuum.

Ansatz: 5.56 g (30.00 mmol) *n*-Dodecylamin
5.13 g (30.00 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid in 15 ml MeCN

3.04 g (4.16 ml, 30.00 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 6.65 g (77 % d. Th., Lit.:^[90] 81 %) gelbes Öl

Siedepunkt: 122 °C (10⁻² mbar)

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 3.09 (t, ³*J*_{HH} = 7 Hz, 2H, CH₂), 2.74 (s, 6H, NCH₃), 2.66 (s, 6H, NCH₃), 1.52 (m, 2H, CH₂), 1.25 (s, 18H, CH₂), 0.88 (t, 3H, ³*J*_{HH} = 7 Hz, CH₃) ppm.

^{13}C -NMR (50.3 MHz, CDCl_3): δ = 160.17 (CN_3), 49.97 (Ketten-C), 39.97, 39.18 (NCH_3), 33.17, 32.28, 30.10, 30.06, 30.03, 29.93, 29.72, 27.86, 23.04, 14.46 (Ketten-C) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2924 s, 2853 s, 1627 s [$\nu(\text{C}=\text{N})$], 1494 m, 1456 m, 1362 s, 1123 w cm^{-1} .

EI-MS: m/z (%) = 283.0 (25) [M^+], 184.0 (23) [$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}^+$], 128.0 (21) [$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3^+$], 100.0 (42) [$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2^+$], 85.0 (92) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2^+$], 71.0 (100) [$\text{C}_5\text{H}_{11}^+$], 43.0 (26) [C_3H_7^+].

$\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{N}_3$ (283.5)

CHN:	gef.:	C 72.11	H 12.80	N 15.01
	ber.:	C 72.02	H 13.15	N 14.82

1,2-Di(tris(dimethylamino)phosphoranylidenamino)ethan

Darstellung gemäß AAV 7.

Ansatz: 0.60 g (10.00 mmol) 1,2-Diaminoethan
4.68 g (20.00 mmol) Trisdimethylaminochlorophosphonium
chlorid^[163] in 10 ml MeCN

2.02 g (2.77 ml, 20.00 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 3.50 g (92 % d. Th.) farbloser Feststoff, hygroskopisch

Schmelzpunkt: 62-63 °C (Lit.:^[161] 63-64.5 °C)

^1H -NMR (200.1 MHz, CD_3CN): δ = 2.95 (m, 4H, CH_2), 2.58 (d, $^3J_{\text{PH}}$ = 9.26 Hz, 36H, CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (50.3 MHz, CD_3CN): δ = 52.05 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 18.15 Hz, CH_2), 36.75 (CH_3) ppm.

^{31}P -NMR (81.0 MHz, CD_3CN): δ = 26.23 (PN) ppm.

^1H -NMR (200.1 MHz, CD_3OD): δ = 2.77 (d, 4H, $^3J_{\text{PH}}$ = 16.76 Hz, CH_2), 2.46 (d, $^3J_{\text{PH}}$ = 9.56 Hz, 36H, CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (50.3 MHz, CD_3OD): δ = 45.88 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11.60 Hz, CH_2), 37.88 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 4.18 Hz, CH_3) ppm.

^{31}P -NMR (81.0 MHz, CD_3OD): δ = 40.39 (PN) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2923 w, 1483 s, 1450 s [$\delta(\text{C-H})$], 1377 s, 1317 s, 1292 s [$\nu(\text{P}=\text{N})$], 1187 s, 1124 s, 1062 m, 994 s [$\nu(\text{C-N})$], 897 m, 759 s [$\nu(\text{P-N})$], 498 w cm^{-1} .

EI-MS: m/z (%) = 382.0 (1) [M^+], 191.0 (100) [$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{N}_4\text{P}^+$], 148.0 (61) [$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{N}_3\text{P}^+$], 119.0 (12) [$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{P}^+$], 76.0 (8) [$\text{C}_2\text{H}_7\text{NP}^+$], 60.0 (6) [CH_3NP^+], 44.0 (5) [$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$].

$\text{C}_{23}\text{H}_{63}\text{N}_{12}\text{P}_3$ (600.8)

CHN:	gef.:	C 43.75	H 10.31	N 29.52
	ber.:	C 43.96	H 10.54	N 29.30

6.5 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) 1 zur Darstellung der eingesetzten *N,N,N',N'*-Tetraalkylchlorformamidiniumchloride aus den entsprechenden Harnstoffen

In Anlehnung an ein Literaturverfahren^[90] wird (in einer Apparatur mit Trockeneiskühler) eine Lösung von 1 mol Tetraalkylharnstoff in 500 ml trockenem Toluol vorgelegt und bei –10 °C ein Überschuß (ca. 120 g, 1.2 mol) Phosgen einkondensiert. Man rührt die gebildete Suspension 1 h bei –10 °C, danach wird das Kältebad entfernt und mit aufgesetztem Trockeneiskühler über Nacht weitergerührt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit trockenem Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an isoliertem *N,N,N',N'*-Tetraalkylchlorformamidiniumchlorid ist in der Regel quantitativ.

AAV 2 zur Darstellung von Oligoguanidiniumchloriden und Oligoguanidinen aus primären Oligoaminen

In Anlehnung an ein Literaturverfahren^[90] wurde eine allgemeine Arbeitsvorschrift zur Überführung eines Oligoamins in das entsprechende Oligoguanidin entwickelt. Die eingesetzten Mengen an Reagenzien und Solvens sind bei den einzelnen Verbindungen jeweils angegeben.

Unter Schutzgasatmosphäre werden das *N,N,N',N'*-Tetraalkylchlorformamidiniumchlorid und Triethylamin in absolutem MeCN gelöst vorgelegt und langsam das Oligoamin (gegebenenfalls gelöst in möglichst wenig absolutem MeCN) zugegeben. Die Mischung wird 1 h zum Rückfluß erhitzt, danach wird das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird vorsichtig mit einer Lösung von äquimolar zum verwendeten Triethylamin eingesetztem NaOH in möglichst wenig Wasser versetzt und im Vakuum eingedampft. Der verbleibende Feststoff wird mit einem Überschuß MeCN zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und zweimal mit heißem MeCN nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit Aktivkohle gerührt, heiß über Celite filtriert und über MgSO₄ getrocknet. Das Solvens wird entfernt und der Rückstand wird mit absolutem Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhält man die entsprechenden Oligoguanidiniumchloride als spektroskopisch reine, hygroskopische Substanzen.

Zur Darstellung der freien Basen werden die Hydrochloride in möglichst wenig Wasser aufgenommen und mit dem zehnfachen Volumen 50 % KOH versetzt. Die Mischung wird dreimal mit MeCN extrahiert und die vereinigten Extrakte über MgSO₄ getrocknet. Man rührt die Extrakte mit Aktivkohle und filtriert heiß über Celite, wobei zweimal mit MeCN nachgewaschen wird. Nach Entfernen des Solvens verbleiben die freien Oligoguanidinba-

sen, wobei gegebenenfalls weitere durchgeführte Reinigungsschritte bei den jeweiligen Substanzen angegeben sind.

AAV 3 zur Darstellung von Oligoguanidiniumchloriden und Oligoguanidinen aus Oligoammoniumchloriden

Unter Schutzgasatmosphäre wird eine Mischung von Oligoammoniumchlorid und *N,N,N',N'*Tetraalkylchlorformamidiniumchlorid in absolutem MeCN vorgelegt und langsam tropfenweise mit Triethylamin versetzt. Die eingesetzten Mengen an Reagenzien und Solvens sind bei den einzelnen Verbindungen jeweils angegeben. Die Mischung wird 2 h zum Rückfluß erhitzt, danach wird das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird vorsichtig mit einer Lösung von äquimolar zur verwendeten Menge Triethylamin eingesetztem NaOH in möglichst wenig Wasser versetzt und im Vakuum eingedampft. Der verbleibende Feststoff wird mit einem Überschuß MeCN zum Sieden erhitzt, heiß abgesaugt und zweimal mit heißem MeCN nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit Aktivkohle gerührt, heiß über Celite filtriert und über MgSO₄ getrocknet. Das Solvens wird entfernt und der Rückstand mit absolutem Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhält man die entsprechenden Oligoguanidiniumchloride als spektroskopisch reine, hygroskopische Substanzen.

Die Deprotonierung zu den freien Oligoguanidinbasen erfolgt wie bei AAV2.

AAV 4 zur Darstellung von Oligoguanidiniumchloriden aus Oligoguanidinen

Die jeweils angegebene Menge Guanidin wird in wenig EtOH gelöst und unter Rühren tropfenweise mit einer der Anzahl zu protonierender Guanidingruppen äquivalenten Menge 1M HCl versetzt. Das Solvens wird entfernt und der Rückstand mit Diethylether versetzt. Die Mischung wird im Ultraschallbad behandelt, bis man einen feinpulvrigen Feststoff erhält. Der Ether wird abdekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

AAV 5 zur Durchführung der Staudinger-Reaktion

Die eingesetzten Solvens- und Eduktmengen sind bei den jeweiligen Substanzen angegeben. In einem Schlenkrohr wird unter Schutzgasatmosphäre eine Lösung des Azids in trockenem Solvens vorgelegt. Unter Rühren wird nun das Phosphin langsam zugetropft, wobei sich die Lösung erwärmt und gegebenenfalls eine Gasentwicklung beobachtet wird. Die Lösung wird 3 h unter Schutzgasatmosphäre auf 60 °C erhitzt und dann das Solvens im Vakuum entfernt. Das verbleibende gelbe Öl wird in 20 ml trockenem Hexan unter Er-

wärmen weitestmöglich gelöst und die Mischung über Celite gefiltert. Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft und getrocknet.

AAV 6 zur Darstellung von Oligoiminophosphorsäuretriamid-Hydrochloriden durch Protonierung

Die Durchführung der Protonierung entspricht exakt dem in AAV 4 zur Protonierung von Oligoguanidinen beschriebenen Vorgehen. Die eingesetzten Mengen sind bei den Substanzen jeweils angegeben.

AAV 7 zur Darstellung von Iminophosphorsäuretriamiden nach dem Kirsanov-Verfahren

Analog dem Verfahren zur Darstellung der Oligoguanidine wurde eine allgemeine Arbeitsvorschrift zur Überführung eines Oligoamins in das entsprechende Oligoiminophosphorsäuretriamid entwickelt. Die eingesetzten Mengen an Reagenzien und Solvens sind bei den einzelnen Verbindungen jeweils angegeben.

Unter Schutzgasatmosphäre werden das Trisdimethylaminochlorophosphoniumchlorid^[163] und Triethylamin in absolutem MeCN gelöst vorgelegt und langsam das Oligoamin (gegebenenfalls gelöst in möglichst wenig absolutem MeCN) zugegeben. Die Mischung wird über Nacht zum Rückfluß erhitzt, danach wird das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in wenig trockenem Methanol aufgenommen, mit einer Lösung von doppelt äquimolar zum verwendeten Triethylamin eingesetztem NaOMe in möglichst wenig Methanol versetzt und im Vakuum eingedampft. Der verbleibende Feststoff wird mit einem Überschuß trockenem Diethylether zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und zweimal mit heißem Diethylether nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit Aktivkohle gerührt, heiß über Celite filtriert und eingedampft. Eventuell verbliebene Reste Methanolat können durch wiederholtes Aufnehmen in immer geringeren Volumina von trockenem Hexan und Behandlung mit Aktivkohle entfernt werden.

AAV 8 zur Darstellung der Mangan-, Eisen-, Zink- und Cobalt-Komplexe

Die Solvens- und Eduktmengen sind bei den jeweiligen Verbindungen angegeben.

Zur gegebenenfalls notwendigen Dehydratisierung der Metallsalze wurde die Orthoester-methode^[221] verwendet. Dazu wird unter Schutzgasatmosphäre eine Lösung oder Suspension des entsprechenden hydratisierten Salzes eine Stunde lang bei 60 °C in einer Mi-

schung von 5 ml trockenem Ethanol und 5 ml Orthoameisensäuretriethylester gerührt. Anschließend wird die Mischung im Vakuum vollständig eingedampft, wobei das dehydrierte Metallsalz zurückbleibt.

Unter Schutzgasatmosphäre wird das dehydrierte Metallsalz in trockenem MeCN vorgelegt und unter Rühren eine Lösung des Liganden in trockenem MeCN zugegeben. Die Mischung wird kurz zum Sieden erhitzt und danach 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nun wird erneut zum Sieden erhitzt und heiß über Celite filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum vollständig eingedampft, mit 10 ml trockenem Diethylether versetzt und im Ultraschallbad bis zur Bildung eines Feststoffs behandelt. Der Rückstand wird abfiltriert, mit weiteren 10 ml absolutem Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle können aus heißgesättigten Lösungen in absolutem MeCN durch Kühlung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

AAV 9 zur Darstellung der Molybdänkomplexe 42-44

In Anlehnung an eine Literaturmethode wurden unter Schutzgasatmosphäre die bei den einzelnen Verbindungen angegebenen Mengen $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CO})_3]^{[287]}$ in trockenem MeCN vorgelegt und mit Lösungen der Liganden in trockenem MeCN versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht unter Schutzgasatmosphäre zum Rückfluß erhitzt und danach das Solvens im Vakuum entfernt. Die verbleibenden Feststoffe wurden mit trockenem Diethylether gewaschen und getrocknet.

6.6 Synthese und Stabilität der Oligoguanidine

1,2-Di[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]ethan 1

Darstellung gemäß AAV2. Reinigung durch Sublimation im Ölpumpenvakuum (130 °C, 10⁻² mbar).

Ansatz: 4.81 g (80.00 mmol) 1,2-Diaminoethan
 27.38 g (160.00 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidinium-chlorid in 70 ml MeCN
 16.19 g (22.18 ml, 160.00 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 12.00 g (72 % d. Th.) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 100-101 °C

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 3.29 (s, 4H, CH₂), 2.77 (s, 12H, CH₃), 2.66 (s, 12H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 160.39 (CN₃), 52.14 (CH₂), 39.52, 38.75 (CH₃) ppm.

¹H-NMR (200.1 MHz, CD₃CN): δ = 3.15 (s, 4H, CH₂), 2.71 (s, 12H, CH₃), 2.55 (s, 12H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₃CN): δ = 159.76 (CN₃), 52.82 (CH₂), 39.39, 38.76 (CH₃) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2999 w, 2920 s, 2831 w, 1591 s [ν(C=N)], 1499 m, 1453 w, 1429 w, 1369 m, 1234 m, 1132 m, 1063 m, 988 m, 739 m cm⁻¹.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ε) = 213 nm (22500).

FD-MS: *m/z* (%) = 256.0 (100) [*M*⁺].

EI-MS: *m/z* (%) = 141.0 (9) [C₇H₁₅N₃⁺], 128.0 (64) [C₆H₁₄N₃⁺], 85.0 (100) [C₄H₉N₂⁺].

C₁₂H₂₈N₆ (256.4)

CHN:	gef.:	C 56.22	H 11.30	N 32.58
	ber.:	C 56.21	H 11.01	N 32.78

1,2-Di[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidinium)]ethandichlorid 1 × 2HCl

Darstellung gemäß AAV2. Reinigung durch Umkristallisation aus MeCN.

Ansatz: 4.21 g (70.00 mmol) 1,2-Diaminoethan
 23.96 g (140.00 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidinium-chlorid in 60 ml MeCN
 14.17 g (19.41 ml, 140.00 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 22.50 g (80 % d. Th.) farbloser Feststoff, Tetrahydrat

Schmelzpunkt: 95-96 °C

¹H-NMR (200.1 MHz, D₂O): δ = 3.24 (s, 4H, CH₂), 2.76 (s, 24H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, D₂O): δ = 161.76 (CN₃), 44.18 (CH₂), 39.46 (CH₃) ppm.

¹H-NMR (200.1 MHz, CD₃CN): δ = 9.11 (s, br, 2H, NH), 3.55 (s, 4H, CH₂), 2.94 (s, br, 24H, CH₃), 2.45 (s, br, 8H, H₂O) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₃CN): δ = 162.77 (CN₃), 45.97 (CH₂), 40.74 (CH₃) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3487 br, 3181 br, 3009 w, 2919 w, 1628 s, 1584 s [v(C=N)], 1461 m, 1434 w, 1317 m, 1178 m, 1045 m cm⁻¹.

UV/Vis (Wasser): λ_{max} (ϵ) = 216 nm (40500).

FD-MS: m/z (%) = 256.9 (36) [$M^+ - 2\text{HCl}$], 127.9 (100) [C₆H₁₄N₃⁺].

EI-MS: m/z (%) = 141.0 (6) [C₇H₁₅N₃⁺], 128.0 (58) [C₆H₁₄N₃⁺], 85.0 (100) [C₄H₉N₂⁺].

C₁₂H₃₀Cl₂N₆ × 4H₂O (401.4)

CHN:	gef.:	C 35.90	H 9.56	N 21.06
	ber.:	C 35.91	H 9.54	N 20.94

1,2-Di-[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidinium)methyl]benzoldibromid 2 × 2HBr

Unter Schutzgasatmosphäre wird eine Lösung von 6.60 g (25.00 mmol) 1,2-(Dibrommethyl)benzol in 150 ml MeCN vorgelegt. Langsam unter Eiskühlung werden 9.41 ml (8.64 g, 75.00 mmol) TMG zugetropft, danach wird die gelbe Lösung 4 h zum Rückfluß erhitzt. Man engt die Mischung im Vakuum bis zur beginnenden Niederschlagsbildung ein und versetzt mit 100 ml Diethylether, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Das Produkt wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 11.60 g (94 % d. Th.) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 150 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (200.1 MHz, CD₃CN): δ = 7.48 (s, br, 2H, NH), 7.36 (s, 4H, Aromaten-H), 4.78 (s, 4H, CH₂), 2.97 (s, 24H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₃CN): δ = 162.39 (CN₃), 136.98, 128.78, 123.54 (Aromaten-C), 55.55 (CH₂), 40.90, 40.75 (CH₃) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3049 w, 2964 w, 1657 w, 1599 m [v(C=N)], 1495 m [v(C=C)], 1474 m, 1359 s, 1191 s, 1178 s, 1097 m, 1006 m, 985 s, 868 m, 838 s, 791 m, 669 s, 600 m cm⁻¹.

UV/Vis (Wasser): kein Maximum oberhalb 200 nm.

EI-MS: m/z (%) = 218.0 (41) [C₁₃H₂₀N₃⁺], 115.0 (32) [C₅H₁₃N₃⁺], 80.0 (20) [HBr⁺], 71.0 (100) [C₃H₇N₂⁺], 57.0 (29) [C₃H₇N⁺], 44.0 (57) [C₂H₆N⁺].

FD-MS: m/z (%) = 218.0 (100) [$C_{13}H_{20}N_3^+$].

$C_{18}H_{34}Br_2N_6$ (494.3)

CHN: gef.: C 43.56 H 6.86 N 17.27
 ber.: C 43.74 H 6.93 N 17.00

2-[2*N*-(1,1,3,3-Tetramethylguanidinium)methyl]pyridinchlorid 3 × HCl

Unter Schutzgasatmosphäre wird eine Lösung von 4.59 ml (4.21 g, 36.58 mmol) TMG in 30 ml trockenem MeCN portionsweise mit 2.00 g (12.91 mmol) 2-Chlormethylpyridiniumhydrochlorid versetzt. Die braune Suspension wird 3 h zum Rückfluß erhitzt. Man engt die Mischung im Vakuum auf das halbe Volumen ein und versetzt mit 30 ml Diethylether, wobei $TMG \times HCl$ ausfällt. Das Salz wird abgetrennt, das Filtrat eingengt und gekühlt. Es fällt ein brauner Feststoff aus, der mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 1.00 g (40 % d. Th.) brauner Feststoff, hygroskopisch

Schmelzpunkt: 104 °C (Zersetzung)

1H -NMR (200.1 MHz, CD_3CN): δ = 8.62 (m, 1H, Aromaten-H), 7.77 (m, 1H, Aromaten-H), 7.36 (m, 2H, Aromaten-H), 4.42 (m, 2H, CH_2), 3.19 (s, 3H, CH_3), 2.99 (s, 6H, CH_3), 2.82 (s, 3H, CH_3), 2.46 (s, br, H_2O) ppm.

^{13}C -NMR (50.3 MHz, CD_3CN): δ = 158.53 (CN_3), 154.53, 149.50, 136.91, 122.86, 122.66 (Aromaten-C), 54.88 (CH_2), 39.19, 39.11, 39.02 (CH_3) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3384 w, 3108 w, 2924 w, 1650 m, 1607 s [$\nu(C=N)$], 1573 sh, 1564 s [$\nu(C=C)$], 1465 m, 1434 s, 1368 m, 1180 m, 769 m cm^{-1} .

EI-MS: m/z (%) = 206.0 (2) [$M^+ - HCl$], 115.0 (25) [$C_5H_{13}N_3^+$], 92.0 (29) [$C_6H_6N^+$], 71.0 (100) [$C_3H_7N_2^+$], 57.0 (27) [$C_3H_7N^+$], 44.0 (58) [$C_2H_6N^+$], 36.0 (32) [HCl^+].

$C_{11}H_{17}ClN_4$ (240.7)

CHN: gef.: C 52.15 H 8.11 N 22.09
 ber.: C 54.88 H 7.12 N 23.27

Die gefundenen Werte deuten auf das Vorliegen eines unstöchiometrischen Hydrats hin (ca. 0.75 H_2O).

2,6-Di[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)methyl]pyridin 4

Darstellung gemäß AAV2. Reinigung durch Aufnehmen in Hexan und Behandlung mit Aktivkohle.

Ansatz: 2.06 g (15.00 mmol) 2,6-Bis(aminomethyl)pyridin
 5.13 g (30.00 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidinium-chlorid in 20 ml MeCN
 3.04 g (4.16 ml, 30.00 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 4.60 g (89 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 103-105 °C

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.71-7.60 (m, 1H, Aromaten-H), 7.54-7.46 (m, 2H, Aromaten-H), 4.54 (s, 4H, CH₂), 2.80 (s, 12H, CH₃), 2.77 (s, 12H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 162.33 (CN₃), 161.14, 136.74, 118.40 (Aromaten-C), 55.44 (CH₂), 39.68, 38.97 (CH₃) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 w, 2861 m, 1610 s [ν (C=N)], 1588 m, 1575 m, 1504 m [ν (C=C)], 1452 m, 1373 s, 1313 m, 1134 s, 1012 m, 775 m cm⁻¹.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 267 (6500), 210 nm (29000).

EI-MS: m/z (%) = 333.0 (100) [M^+], 218.0 (34) [C₁₂H₁₈N₄⁺], 174.0 (33) [C₁₁H₁₀N₄⁺], 160.0 (26) [C₁₁H₁₀N₃⁺], 132.0 (41) [C₇H₆N₃⁺], 122.0 (45) [C₆H₈N₃⁺], 106.0 (72) [C₇H₈N⁺], 85.0 (53) [C₄H₉N₂⁺].

C₁₇H₃₁N₇ (333.5)

CHN:	gef.:	C 60.97	H 9.85	N 28.89
	ber.:	C 61.32	H 9.37	N 29.40

2,6-Di[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]pyridin 5

Darstellung gemäß AAV2. Reinigung durch Aufnehmen in MTB und Behandeln mit Aktivkohle.

Ansatz: 1.31 g (12.00 mmol) 2,6-Diaminopyridin
 4.11 g (24.00 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidinium-chlorid in 10 ml MeCN
 2.43 g (3.33 ml, 24.00 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 3.29 g (87 % d. Th.) hellgelber Feststoff

Schmelzpunkt: 110-111 °C

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.31 (t, ³*J*_{HH} = 7.63 Hz, 1H, Aromaten-H), 6.16 (d, ³*J*_{HH} = 7.75 Hz, 2H, Aromaten-H), 2.71 (s, 24H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 162.56 (CN₃), 161.72, 137.91, 107.22 (Aromaten-C), 39.72 (CH₃) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CD_3CN): δ = 7.24 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.63 Hz, 1H, Aromaten-H), 5.96 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.75 Hz, 2H, Aromaten-H), 2.71 (s, 24H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CD_3CN): δ = 163.15 (CN_3), 161.27, 137.88, 106.96 (Aromaten-C), 39.38 (CH_3) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3068 w, 2937 w, 1650 sh [$\nu(\text{C}=\text{N})$], 1567 s, 1524 s [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1414 s, 1384 m, 1207 w, 1137 m, 1022 w, 811 w cm^{-1} .

UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 318 (13500), 281 (12000), 252 (19000), 228 nm (17000).

EI-MS: m/z (%) = 305.0 (100) [M^+], 261.0 (18) [$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_6^+$], 202.0 (49) [$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_5^+$], 189.0 (23) [$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_5^+$], 161.0 (24) [$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3^+$], 148.0 (38) [$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3^+$], 132.0 (31) [$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_3^+$], 108.0 (74) [$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3^+$], 85.0 (77) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2^+$], 71.0 (19) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2^+$], 44.0 (21) [$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$].

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}_7$ (305.4)

CHN:	gef.:	C 58.61	H 9.26	N 31.85
	ber.:	C 58.99	H 8.91	N 32.10

2,6-Di[2N-(1,1,3,3-tetramethylguanidinium)]pyridindichlorid $5 \times 2\text{HCl}$

Darstellung gemäß AAV2. Die Verbindung kristallisierte beim Anreiben mit CHCl_3 .

Ansatz: 1.31 g (12.00 mmol) 2,6-Diaminopyridin
 4.11 g (24.00 mmol) N,N,N',N' -Tetramethylchlorformamidiniumchlorid in 10 ml MeCN
 2.43 g (3.33 ml, 24.00 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 6.00 g (58 % d. Th.) farbloser Feststoff, kristallisiert als Solvat mit ca. 4 CHCl_3 ;

Schmelzpunkt: 87-89 °C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, D_2O): δ = 7.84 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 8 Hz, 1H, Aromaten-H), 7.26 (br, CHCl_3), 6.66 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8 Hz, 2H, Aromaten-H), 2.96 (s, 24H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, D_2O): δ = 157.86 (CN_3), 150.67, 142.67, 109.88 (Aromaten-C), 77.39 (CHCl_3), 40.24 (CH_3) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3040 w, 2932 m, 1641 s, 1615 m [$\nu(\text{C}=\text{N})$], 1557 m [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1405 s, 1312 m, 1241 m, 1153 m, 739 s [$\nu(\text{C}-\text{Cl})$] cm^{-1} .

EI-MS: m/z (%) = 305.0 (100) [$M^+ - 2\text{HCl}$], 261.0 (24) [$M^+ - 2\text{HCl}$, $-\text{C}_2\text{H}_6\text{N}$], 202.0 (80) [$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_5^+$], 189.0 (42) [$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_5^+$], 175.0 (30) [$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_4^+$], 161.0 (25) [$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3^+$], 148.0 (55) [$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3$], 132.0 (46) [$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_3^+$], 109.0 (56) [$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3^+$], 85.0 (72) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2^+$], 71.0 (22) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2^+$], 36.0 (60) [HCl^+].

C₁₅H₂₉Cl₂N₇ × 4CHCl₃ (855.9)

CHN:	gef.:	C 23.43	H 3.90	N 12.08
	ber.:	C 26.66	H 3.89	N 11.46

1,2-Di[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]benzol **6**

Darstellung gemäß AAV2.

Ansatz: 4.33 g (40.00 mmol) 1,2-Diaminobenzol
 13.69 g (80.00 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidinium-
 chlorid in 50 ml MeCN
 8.10 g (11.09 ml, 80.00 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 8.93 g (73 % d. Th.) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 77-79 °C

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 6.72 (m, 2H, Aromaten-H), 6.51 (m, 2H, Aromaten-H), 2.66 (s, 24H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 158.99 (CN₃), 144.21, 121.85, 120.22 (Aromaten-C), 39.46 (CH₃) ppm.

¹H-NMR (200.1 MHz, CD₃CN): δ = 6.64 (m, 2H, Aromaten-H), 6.36 (m, 2H, Aromaten-H), 2.61 (s, 24H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₃CN): δ = 158.52 (CN₃), 144.66, 121.90, 120.48 (Aromaten-C), 39.28 (CH₃) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3016 m, 2871 m, 1603 s [ν(C=N)], 1567 s, 1498 m [ν(C=C)], 1372 s, 1207 m, 1138 s, 1017 m, 766 m cm⁻¹.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ε) = 287 (10000), 225 nm (25000).

EI-MS: *m/z* (%) = 304.0 (81) [*M*⁺], 260.0 (29) [*M*⁺ - C₂H₆N], 233.0 (23) [C₁₃H₂₁N₄⁺], 188.0 (56) [C₁₁H₁₄N₃⁺], 174.0 (43) [C₁₀H₁₂N₃⁺], 161.0 (33) [C₁₀H₁₃N₂⁺], 108.0 (78) [C₆H₈N₂⁺], 100.0 (35) [C₅H₁₂N₂⁺], 93.0 (23) [C₆H₇N⁺], 85.0 (100) [C₄H₉N₂⁺], 58.0 (53) [C₂H₆N₂⁺], 44.0 (25) [C₂H₆N⁺].

C₁₆H₂₈N₆ (304.4)

CHN:	gef.:	C 63.29	H 9.37	N 27.35
	ber.:	C 63.12	H 9.27	N 27.60

1,2-Di[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidinium)]benzoldichlorid $6 \times 2\text{HCl}$

Darstellung gemäß AAV2. Reinigung durch Waschen des Rohproduktes mit wenig kaltem CH_2Cl_2 .

Ansatz: 1.30 g (12.00 mmol) 1,2-Diaminobenzol
 4.11 g (24.00 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid in 10 ml MeCN
 2.43 g (3.33 ml, 24.00 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 3.74 g (75 % d. Th.) farbloser Feststoff, Dihydrat

Schmelzpunkt: 134-136 °C (Zersetzung)

^1H -NMR (200.1 MHz, CD_3CN): δ = 11.12 (s, 2H, NH), 7.29 (m, 2H, Aromaten-H), 6.99 (m, 2H, Aromaten-H), 3.00 (s, 24H, CH_3), 2.69 (s, 4H, H_2O) ppm.

^{13}C -NMR (50.3 MHz, CD_3CN): δ = 159.75 (CN_3), 131.22, 127.57, 124.00 (Aromaten-C), 41.32 (CH_3) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3404 br, 3191 m, 2947 m, 1624 s, 1602 w [$\nu(\text{C}=\text{N})$], 1548 s, 1488 m [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1404 s, 1305 s, 1173 w, 1031 w, 756 s cm^{-1} .

UV/VIS (Wasser): λ_{max} (ϵ) = 232 nm (31000).

EI-MS: m/z (%) = 304.0 (80) [$M^+ - 2\text{HCl}$], 260.0 (32) [$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_5^+$], 233.0 (25) [$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_4^+$], 188.0 (72) [$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_3^+$], 174.0 (59) [$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3^+$], 161.0 (39) [$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2^+$], 132.0 (21) [$M^+ - 2\text{HCl}$, $-\text{C}_2\text{H}_6\text{N}$], 108.0 (96) [$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2^+$], 85.0 (100) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2^+$], 58.0 (76) [$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2^+$], 36.0 (59) [HCl^+].

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_6 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (413.4)

CHN:	gef.:	C 46.11	H 8.13	N 20.00
	ber.:	C 46.49	H 8.29	N 20.33

1,1,3,3-Tetramethyl-2-octadecylguanidin 7

Darstellung gemäß AAV2. Freisetzung und Reinigung der Base wie nachfolgend angegeben.

Ansatz: 13.48 g (50.00 mmol) *n*-Octadecylamin
 8.55 g (50.00 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid in 30 ml MeCN
 5.06 g (6.93 ml, 50.00 mmol) Triethylamin

Die erhaltenen 18.72 g (46.32 mmol) 1,1,3,3-Tetramethyl-2-octadecylguanidiniumchlorid $7 \times \text{HCl}$ werden in 50 ml Diethylether suspendiert und mit einer Lösung von 6.00 g

(0.15 mol) NaOH in 25 ml Wasser ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird mit 25 ml Diethylether 20 min nachextrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2CO_3 getrocknet. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und die verbleibende gelbe Flüssigkeit im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ausbeute: 11.60 g (64 % d. Th.) farbloses Öl, kristallisiert beim Stehen zu einem wachsartigen Feststoff

Siedepunkt: 176 °C (10^{-2} mbar)

^1H -NMR (200.1 MHz, CDCl_3): δ = 3.09 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 2H, CH_2), 2.74 (s, 6H, CH_3), 2.66 (s, 6H, CH_3), 1.52 (m, 2H, CH_2), 1.25 (s, 30H, CH_2), 0.88 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 3H, CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (50.3 MHz, CDCl_3): δ = 159.94 (CN_3), 49.57 (Ketten-C), 39.66, 38.89 (NCH_3), 32.78, 31.97, 29.75, 29.61, 29.41, 27.54, 22.72, 14.14 (Ketten-C) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2921 s, 2852 s, 1627 s [$\nu(\text{C}=\text{N})$], 1494 w, 1467 w, 1403 w, 1363 m, 1237 w, 1124 w, 1066 w, 743 w, 723 w cm^{-1} .

UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 211 nm (11000).

FD-MS: m/z (%) = 1102.9 (3) [$3 \times M^+$], 735.9 (100) [$2 \times M^+$], 367.0 (25) [M^+].

$\text{C}_{23}\text{H}_{49}\text{N}_3$ (367.7)

CHN:	gef.:	C 75.11	H 13.58	N 11.46
	ber.:	C 75.14	H 13.43	N 11.43

1,3-Di[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]propan 8

Darstellung gemäß AAV2.

Ansatz: 0.89 g (12.00 mmol) 1,3-Diaminopropan
 4.11 g (24.00 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidinium-chlorid in 10 ml MeCN
 2.43 g (3.33 ml, 24.00 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 2.30 g (71 % d. Th.) farbloses Öl

^1H -NMR (200.1 MHz, CDCl_3): δ = 3.19 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.75 Hz, 4H, NCH_2), 2.75 (s, 12H, CH_3), 2.66 (s, 12H, CH_3), 1.77 (quin, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.75 Hz, 2H, CH_2) ppm.

^{13}C -NMR (50.3 MHz, CDCl_3): δ = 159.45 (CN_3), 46.83 (NCH_2), 39.08, 38.35 (CH_3), 34.76 (CH_2) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2995 w, 2870 s, 1621 s [$\nu(\text{C}=\text{N})$], 1495 m, 1452 m, 1363 s, 1236 m, 1135 s, 1064 w, 913 w, 747 w, 577 w cm^{-1} .

UV/Vis (MeCN): λ_{\max} (ϵ) = 216 nm (21000).

EI-MS: m/z (%) = 270.0 (31) [M^+], 142.0 (65) [$C_7H_{16}N_3^+$], 127.0 (31) [$C_6H_{13}N_3^+$], 111.0 (60) [$C_6H_{11}N_2^+$], 97.0 (38) [$C_5H_9N_2^+$], 85.0 (100) [$C_4H_9N_2^+$], 71.0 (50) [$C_3H_7N_2^+$], 44.0 (31) [$C_2H_6N^+$].

$C_{13}H_{30}N_6$ (270.4)

CHN:

gef.:	C 57.60	H 10.69	N 31.29
ber.:	C 57.74	H 11.18	N 31.08

1,3-Di[2N-(1,1,3,3-tetramethylguanidinium)]propandichlorid $8 \times 2HCl$

Darstellung gemäß AAV2. Kristallisiert nicht aus MeCN.

Ansatz:

- 0.89 g (12.00 mmol) 1,3-Diaminopropan
- 4.11 g (24.00 mmol) N,N,N',N' -Tetramethylchlorformamidinium-chlorid in 10 ml MeCN
- 2.43 g (3.33 ml, 24.00 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 3.85 g (89 % d. Th.) farbloser, hygroskopischer Feststoff, Monohydrat

Schmelzpunkt: 110 °C (Zersetzung)

1H -NMR (200.1 MHz, CD_3CN): δ = 3.28 (t, $^3J_{HH}$ = 6.88 Hz, 4H, NCH_2), 2.93 (s, 24H, CH_3), 2.02 (quin, $^3J_{HH}$ = 6.88 Hz, 2H, CH_2) ppm.

^{13}C -NMR (50.3 MHz, CD_3CN): δ = 162.45 (CN_3), 43.23 (NCH_2), 40.55 (CH_3), 30.33 (CH_2) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3472 s, 2952 s, 1620 s, 1587 sh [$\nu(C=N)$], 1466 m, 1404 s, 1315 m, 1235 w, 1170 m, 1111 w, 1069 m, 895 m, 712 w cm^{-1} .

UV/Vis (MeCN): λ_{\max} (ϵ) = 213 nm (30000).

EI-MS: m/z (%) = 270.0 (36) [$M^+ - 2HCl$], 142.0 (71) [$C_7H_{16}N_3^+$], 127.0 (21) [$C_6H_{13}N_3^+$], 111.0 (62) [$C_5H_9N_3^+$], 97.0 (42) [$C_5H_9N_2^+$], 85.0 (100) [$C_4H_9N_2^+$], 71.0 (54) [$C_3H_7N_2^+$], 44.0 (36) [$C_2H_6N^+$], 36.0 (49) [HCl^+], 28.0 (22) [CH_2N^+].

$C_{13}H_{32}Cl_2N_6 \times H_2O$ (361.4)

CHN:

gef.:	C 42.75	H 9.65	N 23.35
ber.:	C 43.21	H 9.48	N 23.26

1,3-Di[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]-2,2-dimethylpropan 9

Darstellung gemäß AAV2. Reinigung durch Aufnehmen in Hexan und Behandeln mit Aktivkohle.

Ansatz: 4.09 g (40.00 mmol) 1,3-Diamino-2,2-dimethylpropan
 13.69 g (80.00 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid in 50 ml MeCN
 8.10 g (11.09 ml, 80.00 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 11.20 g (94 % d. Th.) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 41-42 °C

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.88 (s, 4H, CH₂), 2.65 (s, 12H, NCH₃), 2.59 (s, 12H, NCH₃), 0.86 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 159.72 (CN₃), 58.58 (CH₂), 39.54, 38.64 (NCH₃), 37.62 (quartäres C), 24.21 (CH₃) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2995 w, 2968 s, 2815 w, 1624 s [ν(C=N)], 1490 w, 1362 s, 1233 m, 1128 s, 1065 s, 995 m, 743 w cm⁻¹.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ε) = 212 nm (23000).

EI-MS: *m/z* (%) = 298.0 (28) [*M*⁺], 170.0 (45) [C₉H₂₀N₃⁺], 139.0 (19) [C₇H₁₃N₃⁺], 85.0 (100) [C₄H₉N₂⁺], 71.0 (36) [C₃H₇N₂⁺].

C₁₅H₃₄N₆ (298.5)

CHN:	gef.:	C 60.45	H 11.11	N 27.78
	ber.:	C 60.36	H 11.48	N 28.16

1,3-Di[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidinium)]-2,2-dimethylpropandichlorid 9 × 2HCl

Darstellung gemäß AAV4.

Ansatz: 0.40g (1.34 mmol) 1,3-Di[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]-2,2-dimethylpropan **9**

Ausbeute: 0.33 g (66 % d. Th.) farbloser Feststoff, Monohydrat

Schmelzpunkt: 114-116 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (200.1 MHz, CD₃CN): δ = 3.09 (s, 4H, CH₂), 2.98 (s, br, 12H, NCH₃), 2.86 (s, br, 12H, NCH₃), 0.84 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₃CN): δ = 162.00 (CN₃), 51.94 (CH₂), 39.91 (NCH₃), 37.25 (quartäres C), 22.91 (CH₃) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3462 m, 2936 m, 1621 s, 1587 s [v(C=N)], 1463 w, 1431 m, 1401 s, 1319 m, 1238 m, 1157 s, 1014 m, 995 m, 926 m, 806 m, 739 w, 502 s cm⁻¹.

EI-MS: m/z (%) = 298.0 (25) [$M^+ - 2\text{HCl}$], 170.0 (53) [$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_3^+$], 139.0 (23) [$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3^+$], 125.0 (27) [$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2^+$], 85.0 (100) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2^+$], 71.0 (45) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2^+$], 36.0 (37) [HCl^+].

C₁₅H₃₆Cl₂N₆ × H₂O (298.5)

CHN:	gef.:	C 46.53	H 10.38	N 21.40
	ber.:	C 46.27	H 9.84	N 21.58

(*R,R*)-1,2-Di[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]cyclohexan 10

Darstellung gemäß AAV2. Reinigung durch Aufnehmen in *tert*-Butylmethylether und Behandlung mit Aktivkohle.

Ansatz: 6.85 g (60.00 mmol) (*R,R*)-1,2-Diaminocyclohexan
 10.26 g (120.00 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid in 50 ml MeCN
 12.14 g (16.63 ml, 120.00 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 16.00 g (86 % d. Th.) gelbes Öl

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 3.17-2.97 (m, 2H, CH), 2.83-2.51 (m, 24H, CH₃), 1.87-1.16 (m, 8H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 158.90 (CN₃), 63.02 (CH), 39.71, 38.37 (CH₃), 34.02, 25.73 (CH₂) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2924 s, 2853 s, 2793 m, 1627 s [v(C=N)], 1493 s, 1454 m, 1358 s, 1233 m, 1128 s, 1009 s, 997 w, 907 w, 615 w cm⁻¹.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 211 nm (22000).

EI-MS: m/z (%) = 310.0 (21) [M^+], 195.0 (39) [$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_3^+$], 151.0 (29) [$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3^+$], 126.0 (28) [$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_3^+$], 100.0 (74) [$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2^+$], 85.0 (100) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2^+$], 71.0 (93) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2^+$].

C₁₆H₃₄N₆ (310.5)

CHN:	gef.:	C 61.60	H 10.80	N 26.82
	ber.:	C 61.90	H 11.04	N 27.07

(*R,R*)-1,2-Di[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidinium)]cyclohexandichlorid 10 × 2HCl

Darstellung gemäß AAV4. Umkristallisation aus MeCN möglich.

Ansatz: 0.72 g (2.32 mmol) (*R,R*)-1,2-Di[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]cyclohexan **10**

Ausbeute: 0.86 g (88 % d. Th.) farbloser Feststoff, hygroskopisch, Dihydrat

¹H-NMR (200.1 MHz, CD₃CN): δ = 3.00-2.82 (m, 2H, CH), 2.73-2.26 (m, 24H, CH₃), 1.71-1.44 (m, 4H, CH₂), 1.37-1.05 (m, 4H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₃CN): δ = 158.55 (CN₃), 63.82 (CH), 40.20, 38.92 (CH₃), 34.77 (CH₂), 26.24 (CH₂) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3426 br, 2939 s, 1613 s, 1573 s [ν (C=N)], 1463 m, 1403 s, 1318 w, 1227 m, 1168 m, 1031 s, 928 w, 887 w, 566 w cm⁻¹.

EI-MS: m/z (%) = 310.0 (28) [$M^+ - 2\text{HCl}$], 195.0 (58) [C₁₁H₂₁N₃⁺], 151.0 (39) [C₉H₁₅N₃⁺], 126.0 (22) [C₆H₁₂N₃⁺], 100.0 (69) [C₅H₁₂N₂⁺], 85.0 (100) [C₄H₉N₂⁺], 71.0 (98) [C₃H₇N₂⁺], 36.0 (29) [HCl⁺].

C₁₆H₃₆Cl₂N₆ × 2H₂O (419.4)

CHN: gef.: C 46.50 H 9.67 N 20.35

ber.: C 45.82 H 9.61 N 20.04

Methyldi[2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl]amin **11**

Darstellung gemäß AAV2. Reinigung durch Aufnehmen in Benzol und Behandeln mit Aktivkohle.

Ansatz: 8.20 g (70.00 mmol) Methyldi-(2-aminoethyl)amin

23.95 g (140.00 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid in 60 ml MeCN

14.17 g (19.41 ml, 140.00 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 18.00 g (82 % d. Th.) orangebraunes Öl

¹H-NMR (200.1 MHz, CD₃CN): δ = 3.05 (t, ³*J*_{HH} = 7.38 Hz, 4H, CH₂), 2.62 (s, 12H, Guanidin-CH₃), 2.46 (s, 12H, Guanidin-CH₃), 2.35 (t, ³*J*_{HH} = 7.38 Hz, 4H, CH₂), 2.14 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₃CN): δ = 158.95 (CN₃), 60.56, 47.65 (CH₂), 42.47 (CH₃), 38.65, 38.04 (Guanidin-CH₃) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2937 br, 1619 s [ν (C=N)], 1453 br, 1366 s, 1236 s, 1130 s, 1061m, 989 m, 914 m, 747 m, 591 m cm⁻¹.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 216 nm (19000).

EI-MS: m/z (%) = 198.0 (31) [C₁₀H₂₂N₄⁺], 185.0 (38) [C₉H₂₁N₄⁺], 128.0 (58) [C₆H₁₄N₃⁺], 85.0 (100) [C₄H₉N₂⁺], 58.0 (70) [C₂H₆N₂⁺].

C₁₅H₃₅N₇	(313.5)			
CHN:	gef.:	C 57.36	H 10.99	N 31.14
	ber.:	C 57.47	H 11.25	N 31.28

Methyldi[2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidinium))ethyl]amindichlorid 11 × 2HCl

Darstellung gemäß AAV2.

Ansatz: 8.20 g (70.00 mmol) Methyldi-(2-aminoethyl)amin
 23.95 g (140.00 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidinium-chlorid in 60 ml MeCN
 14.17 g (19.41 ml, 140.00 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 27.06 g (84 % d. Th.) braunes Öl, sehr hygroskopisch, Tetrahydrat

¹H-NMR (D₂O, 200.1 MHz): δ = 3.15 (t, ³*J*_{HH} = 7.28 Hz, 4H, CH₂), 2.82 (s, 24H, Guanidin-CH₃), 2.56 (t, ³*J*_{HH} = 7.28 Hz, 4H, CH₂), 2.40 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (D₂O, 50.3 MHz): δ = 162.04 (CN₃), 56.57, 42.17 (CH₂), 41.32 (CH₃), 39.55 (Guanidin-CH₃) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3427 br, 2960 w, 1625 s, 1584 s [ν(C=N)], 1467 m, 1405 s, 1172 w, 1069 w, 555 w cm⁻¹.

EI-MS: *m/z* (%) = 116.0 (28) [C₅H₁₄N₃⁺], 72.0 (62) [C₃H₈N₂⁺], 44.0 (41) [C₂H₆N⁺], 36.0 (100) [HCl⁺], 28.0 (56) [CH₂N⁺].

C₁₅H₃₇Cl₂N₇ × 4H₂O	(458.5)			
CHN:	gef.:	C 39.19	H 9.38	N 20.59
	ber.:	C 39.30	H 9.89	N 21.39

Methyldi[3-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))propyl]amin 12

Darstellung gemäß AAV2. Reinigung durch Aufnehmen in Hexan und Behandlung mit Aktivkohle.

Ansatz: 5.81 (40.00 mmol) Methyldi-(3-aminopropyl)amin
 13.69 g (80.00 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidinium-chlorid in 50 ml MeCN

8.10 g (11.09 ml, 80.00 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 12.87 g (94 % d. Th.) hellgelbes Öl

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 3.12 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.29 Hz, 4H, CH₂), 2.74 (s, 12H, Guanidin-CH₃), 2.64 (s, 12H, Guanidin-CH₃), 2.40 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.29 Hz, 4H, CH₂), 2.24 (s, 3H, CH₃), 1.69 (quin, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.29 Hz, 4H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 159.85 (CN₃), 55.96, 47.81 (CH₂), 42.55 (CH₃), 39.46, 38.65 (Guanidin-CH₃), 30.19 (CH₂) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2934 s, 2869 s, 2794 m, 1624 s [v(C=N)], 1495 m, 1452 br, 1363 s, 1234 m, 1130 m, 1063 w, 989 w, 915 w, 745 w, 580 w cm⁻¹.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 209 nm (25000).

EI-MS: m/z (%) = 341.0 (42) [M^+], 213.0 (32) [C₁₁H₁₅N₄⁺], 142.0 (53) [C₇H₁₆N₃⁺], 129.0 (34) [C₆H₁₅N₃⁺], 100.0 (22) [C₅H₁₂N₂⁺], 85.0 (100) [C₄H₉N₂⁺], 72.0 (39) [C₃H₈N₂⁺], 58.0 (52) [C₃H₈N⁺].

C₁₇H₃₉N₇ (341.5)

CHN:	gef.:	C 59.60	H 11.79	N 28.32
	ber.:	C 59.87	H 11.51	N 28.71

1,1,1-Tris[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)methyl]ethan 13

Darstellung gemäß AAV3. Reinigung durch Aufnehmen in Hexan und Behandlung mit Aktivkohle.

Ansatz: 13.59 g (60.00 mmol) 1,1,1-Tris(ammoniummethyl)ethantrichlorid
30.79 g (180.00 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid in 150 ml MeCN
36.43 g (49.90 ml, 360.00 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 18.32 g (75 % d. Th.) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 41-42 °C

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 3.14 (s, 4H, CH₂), 2.82 (s, 36H, NCH₃), 0.88 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 160.82 (CN₃), 55.77 (CH₂), 41.06 (NCH₃), 39.61 (quartäres C), 20.29 (CH₃) ppm.

¹H-NMR (200.1 MHz, CD₃CN): δ = 2.97 (s, 4H, CH₂), 2.66 (s, 18H, NCH₃), 2.53 (s, 18H, NCH₃), 0.83 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₃CN): δ = 158.84 (CN₃), 55.49 (CH₂), 42.83 (quartäres C), 39.90, 39.54 (NCH₃), 21.52 (CH₃) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2869 s, 2797 s, 1629 s [$\nu(\text{C}=\text{N})$], 1493 s, 1450 s, 1362 s, 1236 m, 1128 s, 1110 m, 1063 m, 993 m, 932 m, 743 w cm^{-1} .

UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 216 nm (33000).

EI-MS: m/z (%) = 411.0 (13) [M^+], 168.0 (100) [$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_3^+$], 85.0 (38) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2^+$].

$\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{N}_9$ (411.6)

CHN: gef.: C 58.32 H 10.73 N 31.04

ber.: C 58.36 H 11.02 N 30.62

Tris[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)methyl]phosphanoxid 14

Darstellung gemäß AAV3. Reinigung durch Aufnehmen in *tert*-Butylmethylether und Behandlung mit Aktivkohle.

Ansatz: 11.10 g (45.00 mmol) Tris(ammoniummethyl)phosphanoxid-trichlorid
20.10 g (135.00 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidinium-chlorid in 150 ml MeCN

27.32 g (37.43 ml, 270.00 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 12.56 g (65 % d. Th.) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 58-59 °C

^1H -NMR (200.1 MHz, CDCl_3): δ = 3.80 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 9.26 Hz, 6H, CH_2), 2.77 (s, 18H, CH_3), 2.69 (s, 18H, CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (50.3 MHz, CDCl_3): δ = 162.06 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 13.20 Hz, CN_3), 45.92 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 82.07 Hz, CH_2), 39.39, 38.57 (CH_3) ppm.

^{31}P -NMR (81.0 MHz, CDCl_3): δ = 49.01 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2870 s, 2799 m, 1610 s [$\nu(\text{C}=\text{N})$], 1498 s, 1435 m, 1403 w, 1371 s, 1237 m, 1135 s [$\nu(\text{P}=\text{O})$], 1060 s, 994 m, 923 m, 746 m, 575 w cm^{-1} .

UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 219 nm (31000).

EI-MS: m/z (%) = 431.0 (36) [M^+], 128.0 (78) [$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3^+$], 85.0 (100) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2^+$], 47.0 (25) [PO^+], 28.0 (56) [CH_2N^+].

$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{N}_9\text{OP}$ (431.6)

CHN: gef.: C 49.54 H 9.43 N 28.84

ber.: C 50.10 H 9.81 N 29.21

Tris[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidinium)methyl]phosphanoxidtrichlorid 14 × 3HCl

Darstellung gemäß AAV3.

Ansatz: 0.62 g (1.43 mmol) Tris[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)methyl]-phosphanoxid **14**

Ausbeute: 0.58 g (75 % d. Th.) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 97 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (200.1 MHz, CD₃CN): δ = 5.06 (br, 3H, NH), 3.90 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 6.75 Hz, 6H, CH₂), 2.87 (s, 36H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₃CN): δ = 163.62 (CN₃), 44.68 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 71.35 Hz, CH₂), 40.34 (CH₃) ppm.

³¹P-NMR (81.0 MHz, CD₃CN): δ = 40.49 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 w, 2964 s, 1628 s [v(C=N)], 1574 s, 1471 w, 1405 m, 1318 w, 1236 w, 1169 m [v(P=O)], 1068 w, 1016 w, 914 w cm⁻¹.

UV/Vis (Wasser): λ_{max} (ϵ) = 217 nm (51000).

EI-MS: m/z (%) = 432.0 (72) [$M\text{H}^+$], 128.0 (100) [C₆H₁₄N₃⁺], 85.0 (69) [C₄H₉N₂⁺], 28.0 (50) [CH₂N⁺].

C₁₈H₄₅Cl₃N₉OP (541.0)

CHN:	gef.:	C 40.40	H 8.77	N 22.74
	ber.:	C 39.97	H 8.38	N 23.30

Tris-[2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl]amin 15

Darstellung gemäß AAV2. Reinigung durch Aufnehmen in Benzol und Behandlung mit Aktivkohle.

Ansatz: 14.62 g (100.00 mmol) Tris-(2-aminoethyl)amin
51.32 g (300.00 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidinium-chlorid in 150 ml MeCN
30.36 g (41.58 ml, 300.00 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 37.63 g (86 % d. Th.) orangebraunes Öl

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 3.23 (m, 6H, CH₂), 2.84-2.59 (m, 42H, CH₂+CH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 160.37 (CN₃), 58.18, 48.35 (CH₂), 39.61, 38.84 (CH₃) ppm.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 216 nm (24000).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2880 s, 2839 sh, 1620 s [$\nu(\text{C}=\text{N})$], 1495 m, 1453 w, 1364 s, 1236 w, 1130 m, 1062 w, 989 w cm^{-1} .

EI-MS: m/z (%) = 439.0 (1) [$M^+ - \text{H}$], 312.0 (100) [$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N}_7^+$], 210.0 (73) [$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_4^+$], 142.0 (43) [$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_3^+$], 128.0 (54) [$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3^+$], 85.0 (82) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2^+$], 72.0 (26) [$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2^+$], 58.0 (80) [$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2^+$].

$\text{C}_{21}\text{H}_{48}\text{N}_{10}$ (440.7)

CHN: gef.: C 56.87 H 10.83 N 31.45

ber.: C 57.24 H 10.98 N 31.78

Tris-[2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidinium))ethyl]aminetrichlorid $15 \times 3\text{HCl}$

Darstellung gemäß AAV4.

Ansatz: 0.57 g (1.13 mmol) Tris-[2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))-ethyl]amin **15**

Ausbeute: 0.51 g (75 % d. Th.) farbloser Feststoff, hygroskopisch, Trihydrat

Schmelzpunkt: 153 °C (Zersetzung)

^1H -NMR (200.1 MHz, CD_3CN): δ = 8.91 (s, br, 3H, NH), 3.76 (br, 12H, CH_2), 2.92 (s, 36H, CH_3), 2.55 (br, 6H, H_2O) ppm.

^{13}C -NMR (50.3 MHz, CD_3CN): δ = 161.31 (CN_3), 51.70 (CH_2), 39.51 (CH_3), 39.35 (CH_2) ppm.

UV/Vis (Wasser): λ_{max} (ϵ) = 213 nm (34000).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3431 s, 1627 s, 1584 s [$\nu(\text{C}=\text{N})$], 1457 m, 1406 s, 1311 w, 1233 w, 1176 w, 1136 w, 1067 w, 900 m, 668 br cm^{-1} .

EI-MS: m/z (%) = 440.0 (1) [$M^+ - 3\text{HCl}$], 312.0 (95) [$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N}_7^+$], 255.0 (28) [$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_6^+$], 222.0 (17) [$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_6^+$], 210.0 (67) [$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_4^+$], 197.0 (28) [$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_4^+$], 142.0 (91) [$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_3^+$], 128.0 (94) [$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3^+$], 97.0 (45) [$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}^+$], 85.0 (94) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2^+$], 71.0 (64) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2^+$], 58.0 (95) [$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2^+$], 36.0 (100) [HCl^+].

$\text{C}_{21}\text{H}_{51}\text{Cl}_3\text{N}_{10} \times 4\text{H}_2\text{O}$ (604.1)

CHN: gef.: C 41.69 H 9.86 N 22.83

ber.: C 41.75 H 9.51 N 23.19

2,6-Di[(N,N'-dimethylhexahydropyrimidinimino)methyl]pyridin 16

Darstellung gemäß AAV2. Reinigung durch Aufnehmen in Diethylether und Behandlung mit Aktivkohle.

Ansatz: 1.45 g (10.57 mmol) 2,6-Bis(aminomethyl)pyridin
3.86 g (21.08 mmol) Chlorformamidiniumchlorid in 15 ml MeCN
2.13 g (2.92 ml, 21.08 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 3.56 g (94 % d. Th.) wachsartiger, farbloser Feststoff

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.37-7.17 (m, 3H, Aromaten-H), 4.25 (s, 4H, CH₂), 2.78 (t, ³J_{HH} = 6.25 Hz, 8H, CH₂), 2.59 (s, 12H, CH₃), 1.55 (quin, ³J_{HH} = 6.25 Hz, 4H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 161.73 (CN₃), 157.28, 135.93, 117.70 (Aromaten-C), 53.53, 47.64 (CH₂), 38.04 (CH₃), 19.77 (CH₂) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3050 w, 2935 s, 1613 s [ν (C=N)], 1572 sh, 1530 w [ν (C=C)], 1453 m, 1365 m, 1320 m, 1109 m, 1043 s, 796 m, 733 m, 602 w cm⁻¹.

EI-MS: m/z (%) = 357.0 (36) [M^+], 342.0 (27) [$M^+ - \text{CH}_3$], 230.0 (83) [C₁₃H₁₈N₄⁺], 215.0 (27) [C₁₂H₁₅N₄⁺], 173.0 (18) [C₉H₉N₄⁺], 161.0 (54) [C₈H₉N₄⁺], 140.0 (100) [C₇H₁₄N₃⁺], 106.0 (32) [C₆H₆N₂⁺], 70.0 (67) [C₃H₆N₂⁺], 44.0 (57) [C₂H₂N⁺], 28.0 (28) [CH₂N⁺].

C₁₉H₃₁N₇ (357.5)

CHN:	gef.:	C 61.91	H 9.33	N 26.39
	ber.:	C 63.83	H 8.74	N 27.43

Tri-[3-(2N-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))phenyl]phosphan 17

Darstellung gemäß AAV2. Reinigung durch Aufnehmen in *tert*-Butylmethylether und Behandlung mit Aktivkohle.

Ansatz: 2.16 g (7.00 mmol) Tris-(3-aminophenyl)phosphan^[7]
3.60 g (21.04 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid in 20 ml MeCN
2.13 g (2.92 ml, 21.04 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 3.70 g (88 % d. Th.) leuchtend gelber Feststoff, hygroskopisch
gemäß NMR und MS mit Oxid verunreinigt

¹H-NMR (200.1 MHz, CD₃CN): δ = 7.15 (m, 3H, Aromaten-H), 6.78 (m, 3H, Aromaten-H), 6.61 (m, 3H, Aromaten-H), 6.36 (m, 3H, Aromaten-H), 2.53 (s, 36H, CH₃) ppm.

^{13}C -NMR (50.3 MHz, CD_3CN): δ = 160.23 (CN_3), 153.45 (d, J_{PC} = 5.36 Hz, Aromaten-C), 138.74 (d, J_{PC} = 10.72 Hz, Aromaten-C), 129.58 (d, J_{PC} = 9.49 Hz, Aromaten-C), 126.87 (d, J_{PC} = 13.20 Hz, Aromaten-C), 125.93 (d, J_{PC} = 25.57 Hz, Aromaten-C), 123.01 (s, Aromaten-C), 39.90 (CH_3) ppm.

^{31}P -NMR (81.0 MHz, CD_3CN): δ = -3.51 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3041 w, 2996 w, 2922 s, 1595 s [$\nu(\text{C}=\text{N})$], 1561 s, 1505 s [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1423 m, 1376 s, 1232 m [$\nu(\text{P}=\text{O})$], 1205 s, 1139 s, 1020 s, 991 s, 886 m, 793 s, 700 s, 457 w cm^{-1} .

EI-MS: m/z (%) = 617.0 (2) [$\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{N}_9\text{PO}^+$], 601.0 (100) [M^+], 586.0 (6) [$M^+ - \text{CH}_3$], 557.0 (68) [$M^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$], 530.0 (41) [$\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{N}_6\text{P}^+$], 487.0 (12) [$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{P}^+$], 460.0 (9) [$\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{P}^+$], 432.0 (5) [$\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{P}^+$], 256.0 (11) [$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}^+$], 183.0 (4) [$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}^+$], 147.0 (3) [$\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{P}^+$], 100.0 (3) [$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2^+$], 85.0 (4) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2^+$], 44.0 (4) [$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$].

$\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{N}_9\text{P}$ (357.5)

CHN:	gef.:	C 64.88	H 8.66	N 19.70
	ber.:	C 65.87	H 8.04	N 20.95

NMR-Versuch zur Hydrolyse- und Oxidationsstabilität der Oligoguanidine

In NMR-Rohren werden sechsmal jeweils 64 mg (0.25 mmol) **1** in 0.8 ml CD_3OD gelöst vorgelegt. Zur Prüfung der Hydrolysestabilität wird die erste Probe mit 0.2 ml (10.00 mmol) D_2O versetzt, der zweiten werden 176 mg (1.50 mmol) CF_3COOD , der dritten 204 mg (1.50 mmol) ZnCl_2 und der vierten 36 mg (1.5 mmol) NaH , jeweils vorher aufgenommen in 0.2 ml (10.00 mmol) D_2O , zeitgleich beigegeben. Zur Prüfung der Oxidationsstabilität wird die fünfte Probe mit einer Lösung von 117 mg Na_2O_2 in 0.2 ml (10.00 mmol) D_2O versetzt, der sechsten wird eine Lösung von 176 mg (1.50 mmol) CF_3COOD und 117 mg Na_2O_2 in 0.2 ml (10.00 mmol) D_2O zugesetzt. Alle Proben werden am selben Tag sowie nach 1, 2, und 6 Tagen NMR-spektroskopisch untersucht und zwischen den Messungen bei Raumtemperatur aufbewahrt.

6.7 Synthese und Stabilität der Oligoiminophosphorsäuretri- amide

1,1,1-Tris[(tris(dimethylamino)phosphoranylidenamino)methyl]ethan **18**

Darstellung gemäß AAV 5.

Ansatz: 1.95 g (10.00 mmol) 1,1,1-Tris(azidomethyl)ethan^[205]
4.90 g (30.00 mmol) Trisdimethylaminophosphan
15 ml Benzol

Ausbeute: 5.50 g (92 % d. Th.) gelbes Öl

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 3.17 (d, $^3J_{\text{PH}}$ = 11.51 Hz, 6H, CH₂), 2.75 (d, $^3J_{\text{PH}}$ = 9.26 Hz, 54H, NCH₃), 0.96 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = 49.90 (CH₂), 43.61 (q, $^3J_{\text{PC}}$ = 18.56 Hz, quartäres C), 36.75 (NCH₃), 18.82 (CH₃) ppm.

³¹P-NMR (81.0 MHz, C₆D₆): δ = 20.76 (PN) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2993 m, 2874 s, 2836 w, 1459 m [δ (C-H)], 1360 w, 1286 s [ν (P=N)], 1198 s, 1065 m, 975 vs [ν (C-N)], 735 s, 710 s [ν (P-N)], 492 w, 469 w cm⁻¹.

UV/Vis (MeCN): kein Maximum oberhalb 200 nm.

EI-MS: m/z = 600.0 (7) [M^+], 231.0 (39) [C₁₀H₂₄N₄P⁺], 191.0 (32) [C₇H₂₀N₄P⁺], 119.0 (100) [C₄H₁₂N₂P⁺], 91.0 (21) [C₂H₈N₂P⁺], 76.0 (33) [C₂H₇NP⁺], 60.0 (19) [CH₃NP⁺], 44.0 (86) [C₂H₆N⁺], 28.0 (60) [CH₂N⁺].

C₂₃H₆₃N₁₂P₃ (600.8)

CHN:	gef.:	C 45.67	H 10.63	N 28.06
	ber.:	C 45.98	H 10.57	N 27.98

1,1,1-Tris[tris(dimethylamino)phosphoranylidenammoniummethyl]ethantrichlorid **18** × 3HCl

Darstellung gemäß AAV 6.

Ansatz: 0.74 g (1.24 mmol) 1,1,1-Tris[(tris(dimethylamino)phosphoranylidenamino)methyl]ethan **18**

Ausbeute: 0.87 g (92 % d. Th.) farbloser Feststoff, Trihydrat

¹H-NMR (200.1 MHz, CD₃CN): δ = 7.09 (br, 3H, NH), 2.83-2.59 (m, 60H, NCH₃+CH₂), 0.96 (s, 3H, CH₃) ppm.

^{13}C -NMR (50.3 MHz, CD_3CN): δ = 45.45 (CH_2), 41.27 (q, $^3J_{\text{PC}}$ = 7.01 Hz, quartäres C), 37.76 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 4.54 Hz, NCH_3), 19.22 (CH_3) ppm.

^{31}P -NMR (81.0 MHz, CD_3CN): δ = 41.55 (PN) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3456 br, 3089 br, 2918 s, 1641 w [$\delta(\text{N-H})$], 1467 s [$\delta(\text{C-H})$], 1303 s [$\nu(\text{P=N})$], 1190 s, 1171 m, 1071 s, 997 vs [$\nu(\text{C-N})$], 771 m, 758 m [$\nu(\text{P-N})$], 641 w, 487 m cm^{-1} .

EI-MS: m/z (%) = 231.0 (10) [$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{P}^+$], 191.0 (11) [$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{N}_4\text{P}^+$], 119.0 (16) [$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{P}^+$], 91.0 (64) [$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{P}^+$], 76.0 (11) [$\text{C}_2\text{H}_7\text{NP}^+$], 60.0 (4) [CH_3NP^+], 44.0 (100) [$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$], 36.0 (77) [HCl^+], 28.0 (44) [CH_2N^+].

$\text{C}_{23}\text{H}_{66}\text{Cl}_3\text{N}_{12}\text{P}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ (764.2)

CHN:	gef.:	C 36.13	H 9.70	N 21.29
	ber.:	C 36.15	H 9.50	N 21.99

1,1,1-Tris[(tris(diethylamino)phosphoranylidentriazeno)methyl]ethan 19

Darstellung gemäß AAV 5.

Ansatz: 0.29 g (1.50 mmol) 1,1,1-Tris(azidomethyl)ethan^[205]
 1.11 g (4.5 mmol) Trisdiethylaminophosphan
 3 ml Benzol

Ausbeute: 1.34 g (95 % d. Th.) gelbes Öl

^1H -NMR (200.1 MHz, CD_3CN): δ = 3.34 (s, 6H, CH_2), 2.99 (dq, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.04 Hz, $^3J_{\text{PH}}$ = 10.00 Hz, 36H, Ethyl- CH_2), 0.98 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.04 Hz, 54H, Ethyl- CH_3), 0.86 (s, 3H, CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (50.3 MHz, CD_3CN): δ = 69.49 (CH_2) 41.07 (quartäres C), 40.25 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 3.25 Hz, Ethyl- CH_2), 21.79 (CH_3), 14.12 (Ethyl- CH_3) ppm.

^{31}P -NMR (81.0 MHz, CD_3CN): δ = 42.69 (PN) ppm.

$\text{C}_{41}\text{H}_{99}\text{N}_{18}\text{P}_3$ (937.3)

CHN:	gef.:	C 52.47	H 10.50	N 25.73
	ber.:	C 52.54	H 10.65	N 26.90

1,1,1-Tris(trisethoxyphosphoranylidenaminomethyl)ethan 20

Darstellung gemäß AAV 5.

Ansatz: 1.95 g (10.00 mmol) 1,1,1-Tris(azidomethyl)ethan^[205]

4.98 g (30.00 mmol) Triethylphosphit

15 ml Toluol

Ausbeute: 3.82 g (63 % d. Th.) gelbes Öl, gemäß NMR noch leicht verunreinigt

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 4.01 (dq, $^3J_{\text{PH}}$ = 8.25 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.00 Hz, 18H, OCH₂), 3.55 (d, $^3J_{\text{PH}}$ = 13.27 Hz, 6H, CH₂), 1.37 (s, 3H, CH₃), 1.14 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.17 Hz, 27H, Ethoxy-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = 62.19 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 7.45 Hz, OCH₂), 48.70 (s, CH₂), 43.52 (q, $^3J_{\text{PC}}$ = 17.73 Hz, quartäres C), 19.99 (s, CH₃), 16.45 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 6.62 Hz, Ethoxy-CH₃) ppm.

³¹P-NMR (81.0 MHz, C₆D₆): δ = -1.74 (PN) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2981 s, 2903 s, 2097 m [v(Azid)], 1443 m [δ (C-H)], 1391 m, 1375 m, 1326 s [v(P=N)], 1165 s, 1098 w, 1040 s, 954 s, 815 w, 793 s [v(P-O)], 521 m cm⁻¹.

EI-MS: m/z (%) = 427.0 (1) [C₁₇H₃₇N₂P₂O₆⁺], 399.0 (1) [C₁₅H₃₄N₂P₂O₆⁺], 385.0 (1) [C₁₄H₃₁N₂P₂O₆⁺], 155.0 (97) [C₄H₁₄NPO₃⁺], 138.0 (26) [C₃H₉NPO₃⁺], 109.0 (65) [CH₄NPO₃⁺], 99.0 (100) [C₄H₆NP⁺], 82.0 (67) [H₃PO₃⁺], 45.0 (35) [C₂H₅O⁺].

C₂₃H₅₄N₃O₉P₃ (609.6)

CHN: gef.: C 44.72 H 8.54 N 7.68

ber.: C 45.32 H 8.93 N 6.89

1,1,1-Tris(trimethylphosphoranylideneaminomethyl)ethan 21

Darstellung gemäß AAV 5.

Ansatz: 1.95 g (10.00 mmol) 1,1,1-Tris(azidomethyl)ethan^[205]

2.28 g (30.00 mmol) Trimethylphosphan

15 ml Benzol

Ausbeute: 2.30 g (68 % d. Th.) leicht gelber Feststoff, extrem empfindlich,
zersetzt sich in MeCN, CDCl₃

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 3.83 (d, $^3J_{\text{PH}}$ = 23.76 Hz, 6H, CH₂), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.15 (d, $^3J_{\text{PH}}$ = 12.27 Hz, 27H, PCH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = 51.52 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 6.19 Hz, CH₂), 43.85 (q, $^3J_{\text{PC}}$ = 11.96 Hz, quartäres C), 21.49 (s, CH₃), 16.58 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 64.33 Hz, PCH₃) ppm.

³¹P-NMR (162.0 MHz, Toluol): δ = 4.37 (PN) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2979 s, 2911 s, 1432 s, 1417 s [δ (C-H)], 1369 w, 1296 s [v(P=N)], 1175 s, 946 s [v(C-N)], 863 s, 746 s, 681 w, 651 w cm⁻¹.

EI-MS: m/z (%) = 191.0 (1) $[\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}_2\text{P}_2^+]$, 104.0 (30) $[\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NP}^+]$, 92.0 (30) $[\text{C}_3\text{H}_{11}\text{NP}^+]$, 77.0 (100) $[\text{C}_3\text{H}_{10}\text{P}^+]$, 61.0 (4) $[\text{C}_2\text{H}_6\text{P}^+]$.

C₁₄H₃₆N₃P₃ (339.4)

CHN:

gef.:	C 48.33	H 11.53	N 12.07
ber.:	C 49.55	H 10.69	N 12.38

1,1,1-Tris(tributylphosphoranylidенaminomethyl)ethan 22

Darstellung gemäß AAV 5.

Ansatz:

- 1.95 g (10.00 mmol) 1,1,1-Tris(azidomethyl)ethan^[205]
- 6.06 g (30.00 mmol) Tributylphosphan
- 15 ml Benzol

Ausbeute: 5.42 g (75 % d. Th.) gelbes Öl, noch leicht verunreinigt

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 3.83 (d, $^3J_{\text{PH}}$ = 18.01 Hz, 6H, NCH₂), 1.73-1.24 (m, 57H, Butyl-CH₂ + CCH₃), 0.95 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.12 Hz, 27H, Butyl-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = 51.59 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 3.10 Hz, NCH₂) 44.75 (q, $^3J_{\text{PC}}$ = 7.42 Hz, quartäres C), 27.37 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 50.27 Hz, Butyl-CH₂), 25.24 (d, J_{PC} = 3.67 Hz, Butyl-CH₂), 25.01 (d, J_{PC} = 12.92 Hz, Butyl-CH₂), 21.12 (s, CCH₃), 14.12 (s, Butyl-CH₃) ppm.

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): δ = 16.21 (PN) ppm.

C₄₁H₉₀N₃P₃ (718.1)

Methyldi-[2-(tris(dimethylamino)phosphoranylidенamino)ethyl]amin 23

Darstellung gemäß AAV 7.

Ansatz:

- 1.17 g (10.00 mmol) Methyldi-(2-aminoethyl)amin
- 4.68 g (20.00 mmol) Trisdimethylaminochlorophosphoniumchlorid^[163] in 30 ml MeCN
- 2.02 g (2.77 ml, 20.00 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 3.65 g (83 % d. Th.) braunes Öl, hygroskopisch, Monohydrat

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 3.60-3.40 (m, 4H, CH₂), 2.95-2.81 (m, 4H, CH₂), 2.49 (s, 3H, CH₃), 2.43 (d, $^3J_{\text{PH}}$ = 9.26 Hz, 36H, PNCH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = 65.12 (d, J_{PC} = 18.97 Hz, CH₂), 44.10 (d, J_{PC} = 13.20 Hz, CH₂), 37.45 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 2.47 Hz, PNCH₃), 36.77 (d, $^5J_{\text{PC}}$ = 3.71 Hz, CH₃) ppm.

³¹P-NMR (81.0 MHz, C₆D₆): δ = 27.15 ppm.

¹H-NMR (200.1 MHz, CD₃CN): δ = 3.11-2.85 (m, 4H, CH₂), 2.55 (d, ³J_{PH} = 9.01 Hz, 36H, PNCH₃), 2.35-2.22 (m, 4H, CH₂), 2.17 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₃CN): δ = 65.67 (d, J_{PC} = 18.56 Hz, CH₂), 44.59 (d, J_{PC} = 6.60 Hz, CH₂), 38.23 (PNCH₃), 37.52 (CH₃) ppm.

³¹P-NMR (81.0 MHz, CD₃CN): δ = 28.26 ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2994 w, 2875 w, 2835 s, 1456 s [δ (C-H)], 1287 s [ν (P=N)], 1197 s, 1147 w, 1064 s, 976 s [ν (C-N)], 907 w, 857 w, 739 s [ν (P-N)], 713 m, 630 w, 472 m cm⁻¹.

UV/VIS (MeCN): kein Maximum über 200 nm.

EI-MS: m/z (%) = 261.0 (3) [C₁₁H₂₈N₅P⁺], 191.0 (100) [C₇H₂₀N₄P⁺], 148.0 (55) [C₄H₁₃N₄P⁺], 119.0 (14) [C₄H₁₂N₂P⁺], 76.0 (7) [C₂H₇NP⁺], 60.0 (4) [CH₃NP⁺], 44.0 (6) [C₂H₆N⁺].

C₁₇H₄₇N₉P₂ × H₂O (457.6)

CHN:	gef.:	C 44.77	H 10.60	N 27.08
	ber.:	C 44.62	H 10.79	N 27.55

Tris-[2-(tris(dimethylamino)phosphoranylidenamino)ethyl]amin 24

Darstellung gemäß AAV 7.

Ansatz: 2.94 g (20.00 mmol) Tris-(2-aminoethyl)amin
 14.04 g (60.00 mmol) Trisdimethylaminochlorophosphonium-
 chlorid^[163] in 30 ml MeCN
 6.08 g (8.32 ml, 60.00 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 11.26 g (89 % d. Th.) braunes Öl, analysiert als Hydrat

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 3.65-3.47 (m, 6H, CH₂), 3.17-3.04 (m, 6H, CH₂), 2.49 (d, ³J_{PH} = 9.26 Hz, 54H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3, MHz C₆D₆): δ = 63.20 (d, J_{PC} = 18.56 Hz, CH₂), 44.84 (CH₂), 37.50 (d, ²J_{PC} = 2.47 Hz, CH₃) ppm.

³¹P-NMR (81.0 MHz, C₆D₆): δ = 26.01 ppm.

¹H-NMR (200.1 MHz, CD₃CN): δ = 3.10-2.83 (m, 6H, CH₂), 2.56 (d, 54H, J_{PH} = 9.26 Hz, CH₃), 2.46-2.33 (m, 6H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₃CN): δ = 62.32 (d, J_{PC} = 18.15 Hz, CH₂), 44.26 (CH₂), 37.28 (d, ²J_{PC} = 2.47 Hz, CH₃) ppm.

³¹P-NMR (81.0 MHz, CD₃CN): δ = 29.23 ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2994 w, 2874 s, 1459 s [δ (C-H)], 1288 s [ν (P=N)], 1189 s, 1146 m, 1064 s, 976 s [ν (C-N)], 906 w, 739 s, 713 m [ν (P-N)], 631 w, 471 m cm⁻¹.

UV/Vis (MeCN): kein Maximum über 200 nm;

EI-MS: m/z (%) = 629.0 (1) [M^+], 439.0 (52) [$C_{17}H_{47}N_9P_2^+$], 199.0 (42) [$C_8H_{16}N_4P^+$], 182.0 (100) [$C_7H_{11}N_4P^+$], 165.0 (18) [$C_6H_{20}N_3P^+$], 120.0 (52) [$C_4H_{13}N_2P^+$], 91.0 (2) [$C_2H_8N_2P^+$], 76.0 (5) [$C_2H_7NP^+$], 60.0 (3) [CH_3NP^+], 44.0 (4) [$C_2H_6N^+$].

$C_{24}H_{66}N_{13}P_3 \times H_2O$ (647.8)

CHN:	gef.:	C 44.86	H 11.04	N 27.73
	ber.:	C 44.50	H 10.58	N 28.11

Tris-[2-(dimethylamino)phosphoranylidenammonium]ethyl]amin-trichlorid $24 \times 3HCl$

Darstellung gemäß AAV 6.

Ansatz: 0.80 g (1.23 mmol) Tris-[2-(tris(dimethylamino)phosphoranylidenamino)ethyl]amin **24**

Ausbeute: 0.67 g (74 % d. Th.) farbloser Feststoff, Monohydrat

1H -NMR (200.1 MHz, CD_3CN): δ = 6.14 (br, 3H, NH) 2.44-2.27 (m, 6H, CH_2), 2.07 (d+m, J_{PH} = 9.76 Hz, 60H, CH_2+CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (50.3 MHz, CD_3CN): δ = 56.36 (d, J_{PC} = 8.26 Hz, CH_2), 40.15 (CH_2), 37.42 (d, $^2J_{PC}$ = 4.48 Hz, CH_3) ppm.

^{31}P -NMR (CD_3CN , 81.0 MHz): δ = 41.83 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3429 br, 2939 m, 1630 w [$\delta(N-H)$], 1457 s [$\delta(C-H)$], 1306 s [$\nu(P=N)$], 1186 s, 1116 m, 1067 m, 997 vs [$\nu(C-N)$], 760 s [$\nu(P-N)$], 633 w, 470 w cm^{-1} .

$C_{24}H_{69}Cl_3N_{13}P_3 \times H_2O$ (757.2)

CHN:	gef.:	C 38.09	H 10.15	N 23.23
	ber.:	C 38.07	H 9.45	N 24.05

NMR-Versuch zur Hydrolyse- und Oxidationsstabilität der Oligoiminophosphorsäuretriamide

Der Versuch wird vollständig analog zu der Stabilitätsuntersuchung bei den Oligoguanidinen durchgeführt, lediglich werden statt **1** jeweils 95 mg (0.25 mmol) 1,2-Di(tris(dimethylamino)phosphoranylidenamino)ethan vorgelegt. Alle Proben werden am selben Tag sowie nach 1, 3, 4 und 12 Tagen NMR-spektroskopisch untersucht und zwischen den Messungen bei Raumtemperatur aufbewahrt.

6.8 Eisen- und Mangan-Komplexe

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte gemäß AAV 8.

Dichloro{(*R,R*)-1,2-di(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))cyclohexan}mangan(II) 25

Ansatz: 0.54 g (2.71 mmol) MnCl₂ in 5 ml MeCN

0.93 g (3.00 mmol) **10** in 5 ml MeCN

Ausbeute: 0.95 g (73 % d. Th.) farbloser Feststoff

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2939 s, 1615 s, 1573 s [$\nu(\text{C}=\text{N})$], 1463 w, 1404 m, 1355 w, 1227 w, 1171 w, 1067 w, 1033 m, 890 w, 713 w cm⁻¹.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 215 nm (26000).

EI-MS: m/z (%) = 435.0 (19) [M^+], 310.0 (18) [$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_6^+$], 195.0 (37) [$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_3^+$], 151.0 (46) [$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3^+$], 126.0 (35) [$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_3^+$], 100.0 (92) [$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2^+$], 85.0 (100) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2^+$], 71.0 (100) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2^+$], 28.0 (58) [CH_2N^+].

C₁₆H₃₄Cl₂MnN₆ (436.3)

CHN: gef.: C 44.48 H 7.97 N 19.30

ber.: C 44.04 H 7.85 N 19.26

Dichloro{methyldi(2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}mangan(II) 26

Ansatz: 0.13 g (1.00 mmol) MnCl₂ in 3 ml MeCN

0.32 g (1.01 mmol) **11** in 2 ml MeCN

Ausbeute: 0.37 g (84 % d. Th.) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 204 °C (Zersetzung)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2897 s, 1562 s [$\nu(\text{C}=\text{N})$], 1528 s, 1466 m, 1423 m, 1393 s, 1236 m, 1159 s, 1078 m, 990 m, 890 w, 765 w, 588 w cm⁻¹.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 216 nm (19000).

EI-MS: m/z (%) = 438.0 (12) [M^+], 403.0 (9) [$M^+ - \text{Cl}$], 185.0 (22) [$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_4^+$], 128.0 (54) [$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3^+$], 85.0 (100) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2^+$], 58.0 (37) [$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2^+$].

C₁₅H₃₅Cl₂N₇Mn (439.3)

CHN: gef.: C 41.10 H 7.95 N 21.95

ber.: C 41.01 H 8.03 N 22.32

Dichloro{methyldi(2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}eisen(II) 27**Ansatz:** 0.15 g (1.21 mmol) FeCl₂ in 3 ml MeCN0.39 g (1.25 mmol) **11** in 2 ml MeCN**Ausbeute:** 0.45 g (84 % d. Th.) farbloser Feststoff**Schmelzpunkt:** 198 °C (Zersetzung)**IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2984 w, 2939 m, 2899 m, 1618 s, 1567 s, 1530 s [$\nu(\text{C}=\text{N})$], 1423 m, 1407 m, 1393 s, 1234 m, 1159 m, 1078 m, 991 w, 891 w, 768 w, 586 w, 455 w cm⁻¹.**EI-MS:** m/z (%) = 439.0 (11) [M^+], 404.0 (14) [$M^+ - \text{Cl}$], 185.0 (23) [$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_4^+$], 128.0 (58) [$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3^+$], 85.0 (100) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2^+$], 58.0 (61) [$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2^+$].**C₁₅H₃₅Cl₂N₇Fe** (440.2)**CHN:** gef.: C 41.00 H 8.24 N 21.92

ber.: C 40.92 H 8.01 N 22.27

Dichloro{2,6-di(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)methyl)pyridin}mangan(II) 28**Ansatz:** 0.13 g (1.03 mmol) MnCl₂ in 3 ml MeCN0.35 g (1.05 mmol) **4** in 2 ml MeCN**Ausbeute:** 0.28 g (61 % d. Th.) hellbrauner Feststoff**Schmelzpunkt:** 195 °C (Zersetzung)**IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3067 w, 2925 m, 2887 m, 1621 s [$\nu(\text{C}=\text{N})$], 1567 vs, 1522 s [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1465 m, 1404 s, 1393 m, 1350 m, 1239 m, 1152 s, 1066 m, 912 w, 770 w cm⁻¹.**EI-MS:** m/z (%) = 424.0 (64) [$M^+ - \text{Cl}$], 333.0 (39) [$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{N}_7^+$], 288.0 (20) [$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4^+$], 218.0 (49) [$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4^+$], 174.0 (59) [$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4^+$], 160.0 (38) [$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_3^+$], 133.0 (47) [$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3^+$], 122.0 (23) [$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_3^+$], 106.0 (100) [$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}^+$], 85.0 (72) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2^+$], 71.0 (24) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2^+$], 28.0 (27) [CH_2N^+].**C₁₇H₃₁Cl₂N₇Mn** (459.3)**CHN:** gef.: C 44.48 H 7.24 N 20.53

ber.: C 44.45 H 6.80 N 21.35

Dichloro{2,6-di((*N,N'*-dimethylhexahydropyrimidinimino)methyl)pyridin}eisen(II) 29**Ansatz:** 0.15 g (1.15 mmol) FeCl₂ in 5 ml MeCN0.43 g (1.19 mmol) **16** in 5 ml MeCN**Ausbeute:** 0.413 g (74 % d. Th.) orangebrauner Feststoff

Schmelzpunkt: 191 °C (Zersetzung)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3058 w, 2938 s, 2877 m, 2798 w, 1623 s [$\nu(\text{C}=\text{N})$], 1567 vs, 1511 s [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1414 m, 1321 m, 1230 w, 1171 w, 1043 w, 808 w, 754 m, 611 w, 487 w cm^{-1} .

EI-MS: m/z (%) = 483.0 (20) [M^+], 447.0 (20) [$M^+ - \text{HCl}$], 357.0 (5) [$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_7^+$], 140.0 (24) [$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_3^+$], 58.0 (30) [$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2^+$], 43.0 (100) [$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+$], 36.0 (26) [HCl^+].

$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{FeN}_7$ (484.3)

CHN: gef.: C 46.57 H 7.75 N 19.58

ber.: C 47.13 H 6.45 N 20.25

Dichloro{1,1,1-tris(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)methyl)ethan}mangan(II) 30

Ansatz: 0.15 g (0.88 mmol) MnCl_2 in 3 ml MeCN

0.36 g (0.88 mmol) **13** in 2 ml MeCN

Ausbeute: 0.460 g (97 % d. Th.) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 182 °C (Zersetzung)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2997 w, 2924 m, 1619 s, 1578 m, 1548 m [$\nu(\text{C}=\text{N})$], 1467 w, 1422 m, 1398 w, 1364 w, 1237 w, 1164 w, 1067 w, 980 w, 780 w cm^{-1} .

EI-MS: m/z = 537.0 (1) [M^+], 501.0 (4) [$M^+ - \text{Cl}$], 372.0 (5) [$\text{C}_{17}\text{H}_{42}\text{N}_9^+$], 283.0 (4) [$\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{N}_6^+$], 168.0 (100) [$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_3^+$], 85.0 (77) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2^+$].

$\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{Cl}_2\text{N}_9\text{Mn}$ (537.5)

CHN: gef.: C 44.44 H 7.97 N 22.29

ber.: C 44.69 H 8.44 N 23.45

Chloro{tris-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)ethyl)amin}mangan(II)chlorid 31

Ansatz: 0.15 g (1.12 mmol) MnCl_2 in 3 ml MeCN

0.66 g (1.15 mmol) **15** in 2 ml MeCN

Ausbeute: 0.585 g (86 % d. Th.) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 230 °C (Zersetzung)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2947 m, 2881 m, 1618 s, 1573 s [$\nu(\text{C}=\text{N})$], 1553 vs, 1427 m, 1395 m, 1342 w, 1164 sh, 1151 s, 1075 m, 891 m, 764 m cm^{-1} .

UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 226 nm (49000).

EI-MS: m/z = 312.0 (60) [$C_{15}H_{34}N_7^+$], 210.0 (33) [$C_{11}H_{22}N_4^+$], 142.0 (32) [$C_7H_{16}N_3^+$], 128.0 (43) [$C_6H_{14}N_3^+$], 85.0 (100) [$C_4H_9N_2^+$], 71.0 (31) [$C_3H_7N_2^+$], 58.0 (74) [$C_2H_6N_2^+$], 28.0 (80) [CH_2N^+].

$C_{21}H_{48}Cl_2N_{10}Mn$ (566.5)

CHN:	gef.:	C 44.06	H 8.53	N 23.73
	ber.:	C 44.52	H 8.54	N 24.72

Acetonitril{tris-(2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}mangan(II)bis-trifluormethansulfonat 32

Ansatz: 1.40 g (3.55 mmol) $Mn(SO_3CF_3)_2 \times MeCN^{[249]}$ in 5 ml MeCN
1.94 g (4.40 mmol) **15** in 5 ml MeCN

Ausbeute: 1.98 g (67 % d. Th.) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 213 °C (Zersetzung)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2943 m, 2278 w [$\nu(C\equiv N)$], 1622 s, 1576 s, 1560 vs, 1533 m [$\nu(C=N)$], 1465 m, 1395 s, 1272 vs [$\nu(S=O)$], 1160 vs, 1031 vs [$\nu(C-F)$], 948 w, 894 m, 766 m [$\nu(C-S)$], 638 vs, 516 cm^{-1} .

EI-MS: m/z (%) = 128.0 (53) [$C_6H_{14}N_3^+$], 85.0 (100) [$C_4H_9N_2^+$], 44.0 (75) [$C_2H_6N^+$].

$C_{25}H_{51}F_6MnN_{11}O_6S_2$ (834.8)

CHN:	gef.:	C 35.46	H 6.27	N 18.53
	ber.:	C 35.97	H 6.16	N 18.46

Acetonitril{tris-(2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}mangan(II)-diperchlorat 33

Ansatz: 0.47 g (1.86 mmol) $Mn(ClO_4)_2$ in 5 ml MeCN
0.84 g (1.90 mmol) **15** in 5 ml MeCN

Ausbeute: 1.30 g (95 % d. Th.) farbloser Feststoff

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2893 m, 2275 w [$\nu(C\equiv N)$], 1616 sh, 1565 vs, 1535 s [$\nu(C=N)$], 1463 m, 1427 m, 1398 s, 1346 w, 1257 w, 1164 m, 1092 vs [$\nu(Cl=O)$], 906 w, 892 w, 769 m, 624 cm^{-1} .

EI-MS: m/z (%) = 128.0 (24) [$C_6H_{14}N_3^+$], 85.0 (100) [$C_4H_9N_2^+$], 71.0 (25) [$C_3H_7N_2^+$], 44.0 (46) [$C_2H_6N^+$].

$C_{23}H_{51}Cl_2MnN_{11}O_8$ (735.6)

CHN:	gef.:	C 37.42	H 6.95	N 20.62
	ber.:	C 37.56	H 6.99	N 20.95

Acetonitril{tris-(2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}eisen(II)-diperchlorat 34

Ansatz: 0.32 g (1.26 mmol) Fe(ClO₄)₂ in 5 ml MeCN

0.57 g (1.30 mmol) **15** in 5 ml MeCN

Ausbeute: 0.83 g (90 % d. Th.) hellgelber Feststoff

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2893 m, 2270 w [ν(C≡N)], 1614 sh, 1558 vs, 1533 sh [ν(C=N)], 1463 m, 1427 m, 1399 s, 1346 m, 1257 w, 1166 m, 1090 vs [ν(Cl=O)], 908 w, 894 m, 772 m, 623 s cm⁻¹.

C₂₃H₅₁Cl₂FeN₁₁O₈ (736.5)

CHN:	gef.:	C 36.90	H 7.03	N 20.52
	ber.:	C 37.51	H 6.98	N 20.92

Acetonitril{tris-(2-(tris(dimethylamino)phosphoranylidenamino)ethyl)amin}-mangan(II)diperchlorat 35

Ansatz: 0.39 g (1.54 mmol) Mn(ClO₄)₂ in 5 ml MeCN

1.00 g (1.54 mmol) **24** in 5 ml MeCN

Ausbeute: 1.13 g (79 % d. Th.) hellbrauner Feststoff

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2918 s, 2019 w, 1470 m, 1309 s, 1187 s, 1096 vs, 995 vs, 752 s, 622 s cm⁻¹.

C₂₆H₆₉Cl₂MnN₁₄O₈P₃ (924.7)

CHN:	gef.:	C 33.53	H 7.51	N 20.90
	ber.:	C 33.77	H 7.52	N 21.21

6.9 Zink-Komplexe

Die Synthese der Zink-Komplexe erfolgte gemäß der AAV 8.

Dichloro{methyldi(2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}zink(II) **36**

Ansatz: 0.23 g (1.65 mmol) ZnCl₂ in 5 ml MeCN

0.53 g (1.70 mmol) **11** in 5 ml MeCN

Ausbeute: 0.60 g (89 % d. Th.) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 166-168 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (CD₃CN, 200.1 MHz): δ = 3.11 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.13 Hz, 4H, CH₂), 2.83 (s, 12H, Guanidin-CH₃), 2.76 (s, 12H, Guanidin-CH₃), 2.52 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.25 Hz, 4H, CH₂), 2.44 (s, 3H, Amin-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (CD₃CN, 50.3 MHz): δ = 166.65 (CN₃), 58.12, 46.69 (CH₂), 45.51 (Amin-CH₃), 39.60, 39.24 (Guanidin-CH₃) ppm.

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 3.07 (t, br, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.38 Hz, 4H, CH₂), 2.87 (s, 12H, Guanidin-CH₃), 2.76 (s, 12H, Guanidin-CH₃), 2.57-2.40 (m, br, 7H, CH₂+Amin-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 165.51 (CN₃), 57.77, 45.95 (CH₂), 45.55 (Amin-CH₃), 39.00, 38.61 (Guanidin-CH₃) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2942 s, 2905 s, 2809 m, 1618 s, 1587 s, 1533 m [$\nu(\text{C}=\text{N})$], 1466 m, 1404 s, 1348 m, 1236 m, 1159 m, 1081 m, 1066 m, 1056 m, 1024 w, 995 w, 888 w, 751 w cm⁻¹.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 216 nm (19000).

EI-MS: m/z (%) = 449.0 (1) [M^+], 412.0 (3) [$M^+ - \text{Cl}$], 269.0 (1) [$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{N}_6^+$], 199.0 (17) [$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{N}_4^+$], 185.0 (20) [$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_4^+$], 142.0 (25) [$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_3^+$], 128.0 (73) [$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3^+$], 85.0 (100) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2^+$], 58.0 (46) [$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2^+$].

C₁₅H₃₅Cl₂N₇Zn (449.8)

CHN:	gef.:	C 39.85	H 7.81	N 21.73
	ber.:	C 40.06	H 7.84	N 21.80

Dichloro{1,1,1-tris(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)methyl)ethan}zink(II) **37**

Ansatz: 0.15 g (1.10 mmol) ZnCl₂ in 3 ml MeCN

0.46 g (1.10 mmol) **13** in 3 ml MeCN

Ausbeute: 0.54 g (89 % d. Th.) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 178 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (200.1 MHz, CD₃CN): δ = 3.09 (s, br, 6H, CH₂), 2.76 (s, br, 36H, NCH₃), 0.79 (s, br, 3H, CCH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₃CN): δ = 164.35 (CN₃), 58.83 (CH₂), 39.90 (NCH₃), 28.35 (CCH₃) ppm. Das quartäre Kohlenstoffatom wurde trotz sehr dicker Probe nicht gefunden.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2999 m, 2893 s, 1623 s, 1549 br [v(C=N)], 1467 m, 1422 m, 1399 s, 1362 m, 1238 m, 1165 m, 1071 m, 983 w 783 m cm⁻¹.

EI-MS: m/z (%) = 510.0 (2) [M^+ -Cl], 411.0 (9) [C₂₀H₄₅N₉⁺], 367.0 (3) [C₁₈H₃₉N₈⁺], 283.0 (6) [C₁₄H₃₁N₆⁺], 168.0 (97) [C₉H₁₈N₃⁺], 85.0 (100) [C₄H₉N₂⁺].

C₂₀H₄₅Cl₂N₉Zn (547.9)

CHN:	gef.:	C 43.51	H 8.54	N 22.93
	ber.:	C 43.84	H 8.28	N 23.01

Dichloro{tris(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)methyl)phosphanoxid}zink(II) **38**

Ansatz: 0.13 g (0.94 mmol) ZnCl₂ in 5 ml MeCN

0.41 g (0.95 mmol) **14** in 5 ml MeCN

Ausbeute: 0.49 g (91 % d. Th.) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 192 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (200.1 MHz, CD₃CN): δ = 3.65 (br, 6H, CH₂), 2.80 (br, 36H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₃CN): δ = 39.84 (CH₃) ppm. Die übrigen Signale wurden trotz sehr konzentrierter Proben nicht gefunden.

³¹P-NMR (81.0 MHz, CD₃CN): δ = 39.86 ppm.

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 4.21-2.67 (br, 42H, CH₃+CH₂) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₃CN): δ = 39.59 (CH₃) ppm. Die übrigen Signale wurden trotz sehr konzentrierter Proben nicht gefunden.

³¹P-NMR (81.0 MHz, CD₃CN): δ = 40.00 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2867 m, 1601 s, 1540 vs [v(C=N)], 1466 m, 1425 m, 1400 s, 1365 m, 1238 w, 1166 s [v(P=O)], 1067 m, 995 w, 918 m, 754 m, 578 w cm⁻¹.

EI-MS: m/z (%) = 431.0 (21) [M^+], 128.0 (78) [C₆H₁₄N₃⁺], 85.0 (100) [C₄H₉N₂⁺].

C₁₈H₄₂Cl₂N₉OPZn (567.9)

CHN:	gef.:	C 37.80	H 7.66	N 21.68
	ber.:	C 38.07	H 7.46	N 22.20

**Acetonitril{tris-(2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}zink(II)
diperchlorat 39**

Ansatz: 0.41 g (1.54 mmol) $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ in 5 ml MeCN
0.71 g (1.60 mmol) **15** in 5 ml MeCN

Ausbeute: 0.962 g (84 % d. Th.) farbloser Feststoff

^1H -NMR (200.1 MHz, CDCl_3): δ = 3.02-2.77 (m, br, 48H, CH_3+CH_2), 2.04 (s, 3H, NCCH_3) ppm.

^{13}C -NMR (50.3 MHz, CDCl_3): δ = 165.95 (CN_3), 53.84 (CH_2), 46.59 (CH_2), 39.35 (CH_3) ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wurden keine MeCN-Signale gefunden.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2948 w, 2894 w, 2251 w [$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$], 1620 sh, 1571 s, 1555 s [$\nu(\text{C}=\text{N})$], 1463 w, 1427 m, 1398 s, 1348 w, 1250 w, 1165 m, 1146 m, 1096 vs [$\nu(\text{Cl}=\text{O})$], 894 w, 766 w, 625 m cm^{-1} .

EI-MS: m/z (%) = 85.0 (100) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2^+$], 71.0 (33) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2^+$], 44.0 (60) [$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$].

$\text{C}_{23}\text{H}_{51}\text{Cl}_2\text{N}_{11}\text{O}_8\text{Zn}$ (746.0)

CHN:	gef.:	C 36.88	H 7.09	N 20.53
	ber.:	C 37.03	H 6.89	N 20.65

6.10 Cobalt-Komplexe

Die Synthese der Cobalt-Komplexe erfolgte gemäß der AAV 8.

Dichloro{methyldi(2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)ethyl)amin)cobalt(II) 40

Ansatz: 0.07 g (0.54 mmol) CoCl₂ in 5 ml MeCN

0.17 g (0.55 mmol) **11** in 5 ml MeCN

Ausbeute: 0.23 g (96 % d. Th.) violetter Feststoff

Schmelzpunkt: 231 °C (Zersetzung)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2925 s, 2856 m, 1619 m, 1566 s [v(C=N)], 1533 s, 1466 w, 1423 m, 1408 m, 1394 m, 1236 m, 1161 m, 1079 m, 993 w, 894 w, 769 w, 589 w cm⁻¹.

EI-MS: m/z (%) = 442.0 (2) [M^+], 407.0 (6) [$M^+ - Cl$], 185.0 (48) [C₉H₂₁N₄⁺], 142.0 (23) [C₇H₁₆N₃⁺], 128.0 (57) [C₆H₁₄N₃⁺], 85.0 (100) [C₄H₉N₂⁺], 58.0 (50) [C₃H₈N⁺].

C₁₅H₃₅Cl₂CoN₇ (443.3)

CHN: gef.: C 40.28 H 8.11 N 21.53

ber.: C 40.64 H 7.96 N 22.12

Chloro{methyldi(2-(tris(dimethylamino)phosphoranylidenamino)ethyl)amin-cobalt(II)chlorid 41

Ansatz: 0.36 g (2.77 mmol) CoCl₂ in 10 ml MeCN

1.23 g (2.80 mmol) **23** in 5 ml MeCN

Ausbeute: 1.21 g (63 % d. Th.) grüner, kristalliner Feststoff

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2896 s, 1618 w, 1455 s [δ (C-H)], 1301 s [v(P=N)], 1187 s, 1126 s, 1065 m, 987 [v(C-N)] vs, 817 s, 749 s [v(P-N)], 481 w cm⁻¹.

UV/Vis (MeCN): λ_{\max} (ϵ) = 655 (106), 605 (188), 472 (67), 306 nm (3000).

EI-MS: m/z (%) = 248.0 (20) [C₁₀H₂₇N₄P⁺], 191.0 (100) [C₇H₂₀N₄P⁺], 148.0 (57) [C₅H₁₅N₃P⁺].

C₁₇H₄₇Cl₂CoN₉P₂ (569.4)

CHN: gef.: C 35.45 H 8.51 N 21.67

ber.: C 35.86 H 8.32 N 22.14

6.11 Molybdän-Komplexe

Die Synthese der Molybdän-Komplexe erfolgte gemäß der AAV 9.

Tricarbonyl{*fac*-tris-(2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}molybdän(0) 42

Ansatz: 0.42 g (1.40 mmol) $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3]$ ^[287] in 7 ml MeCN
0.88 g (2.00 mmol) **15** in 3 ml MeCN

Ausbeute: 0.492 g (79 % d. Th.) gelbes Pulver

¹H-NMR (300.1 MHz, CD₃CN): δ = 3.50 (m, 2H, CH₂), 3.16 (m, 6H, CH₂), 2.70 (m, 40H, CH₃+CH₂) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₃CN): δ = 232.71, 230.11 (CO), 166.54 (koordinierte CN₃), 160.82 (freie CN₃), 66.08, 57.19, 50.70, 46.20 (CH₂), 39.79, 39.33 (CH₃) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2889 s, 1883 s, 1740 vs, 1730 sh [$\nu(\text{C}=\text{O})$], 1619 s, 1577 s, 1553 sh, 1515 s [$\nu(\text{C}=\text{N})$], 1455 m, 1424 w, 1390 s, 1236 m, 1142 m, 1060 w, 1026 w, 976 w, 895 w, 763 w cm⁻¹.

EI-MS: m/z (%) = 621.0 (1) [M^+], 594.0 (2) [$M^+ - \text{CO}$], 312.0 (98) [$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N}_7^+$], 255.0 (17) [$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{N}_7^+$], 210.0 (52) [$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_4^+$], 142.0 (60) [$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_3^+$], 128.0 (64) [$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3^+$], 101.0 (40) [$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_2^+$], 85.0 (96) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2^+$], 72.0 (53) [$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2^+$], 58.0 (100) [$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2^+$], 44.0 (37) [$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$], 28.0 (72) [CH_2N^+].

C₂₁H₄₈MoN₁₀O₃ (620.7)

CHN:	gef.:	C 45.89	H 8.07	N 22.29
	ber.:	C 46.45	H 7.80	N 22.57

Tricarbonyl{*fac*-methyldi(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl)amin}molybdän(0) 43

Ansatz: 0.47 g (1.54 mmol) $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3]$ ^[287] in 7 ml MeCN
0.61 g (1.96 mmol) **11** in 3 ml MeCN

Ausbeute: 0.37 g (73 % d. Th.) gelber Feststoff

¹H-NMR (300.1 MHz, CD₃CN): δ = 3.35 (m, 2H, CH₂), 2.70 (m, 33H, CH₃+CH₂) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₃CN): δ = 232.86, 230.02 (CO), 165.99 (CN₃), 60.25 (CH₂), 54.23 (Amin-CH₃), 50.20 (CH₂), 39.99 (Guanidin-CH₃) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2902 w, 1879 s, 1740 sh, 1728 vs [v(C=O)], 1576 sh, 1556 s, 1516 m [v(C=N)], 1453 w, 1386 m, 1238 w, 1133 w, 1062 w, 991 w cm⁻¹.

EI-MS: m/z (%) = 495.0 (1) [M^+], 467.0 (3) [$M^+ - \text{CO}$], 185.0 (28) [$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_4^+$], 128.0 (24) [$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3^+$], 101.0 (20) [$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_2^+$], 85.0 (100) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2^+$], 58.0 (35) [$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2^+$].

C₁₈H₃₅MoN₇O₃ (493.5)

CHN:	gef.:	C 43.27	H 6.77	N 19.38
	ber.:	C 43.81	H 7.15	N 19.87

Tricarbonyl{*fac*-methyldi-(2-(tris(dimethylamino)phosphoranylidenamino)ethyl)-amin}molybdän(0) 44

Ansatz: 0.32 g (1.05 mmol) [$\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3$]^[287] in 10 ml MeCN
0.48 g (1.10 mmol) **23** in 5 ml MeCN

Ausbeute: 0.56 g (86 % d. Th.) gelbes Pulver

¹H-NMR (300.1 MHz, CD₃CN): δ = 3.05-2.95 (m, 4H, CH₂), 2.70 (s, 3H, Amin-CH₃), 2.62 (d, ³J_{PH} = 9.12 Hz, 36H, PNCH₃), 2.37-2.32 (m, 4H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₃CN): δ = 233.17, 229.81 (CO), 65.38 (d, J_{PC} = 15.67 Hz, CH₂), 55.22 (Amin-CH₃), 48.22 (CH₂), 38.48 (d, ³J_{PC} = 4.26 Hz, PNCH₃) ppm.

³¹P-NMR (81.0 MHz, CD₃CN): δ = 45.91 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2889 s, 1875 s, 1734 sh, 1719 vs [v(C=O)], 1453 s [δ (C-H)], 1300 s [v(P=N)], 1173 s, 1065 w, 993 vs [v(C-N)], 814 w, 760 w, 724 w [v(P-N)], 645 w, 457 w cm⁻¹.

EI-MS: m/z (%) = 621.0 (5) [M^+], 593.0 (29) [$M^+ - \text{CO}$], 248.0 (35) [$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{P}^+$], 205.0 (20) [$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_4\text{P}^+$], 191.0 (100) [$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{N}_4\text{P}^+$], 148.0 (60) [$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_4\text{P}^+$], 119.0 (63) [$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{P}^+$], 76.0 (21) [$\text{C}_2\text{H}_7\text{NP}^+$], 44.0 (28) [$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$], 28.0 (61) [CH_2N^+].

C₂₀H₄₇MoN₉O₃P₂ (619.5)

CHN:	gef.:	C 36.59	H 7.91	N 20.00
	ber.:	C 38.77	H 7.65	N 20.35

7 Literaturverzeichnis

- [1] E. Kühle, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th ed.* 1983, Vol. E 4, S. 608-624.
- [2] P. A. S. Smith, *The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds: Vol. 1*, W. A. Benjamin, New York, **1965**, S. 277-290.
- [3] Y. Yamamoto, S. Kojima in *The Chemistry of Amidines and Imidates*, Vol. 2 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley & Sons, Chichester, **1991**, S. 485-526.
- [4] R. Schwesinger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, 38, 1214-1226.
- [5] R. Schwesinger, *Chimia* **1985**, 39, 269-272.
- [6] R. Schwesinger, H. Schlemper, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1212-1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1167-1169.
- [7] A. Hessler, O. Stelzer, H. Dibowski, K. Worm, F. P. Schmidtchen, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2362-2369.
- [8] F. P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1609-1646.
- [9] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A 12 (Hrsg.: B. Elvers, S. Hawkins, M. Ravenscroft, J. F. Rounsaville, G. Schulz), 5. Aufl., VCH, Weinheim, **1989**, S. 545-557.
- [10] H. Dugas, C. Penney, *Bioorganic Chemistry*, Springer, New York, **1981**, S.15.
- [11] E. M. A. Ratilla, B. K. Scott, M. S. Moxness, N. M. Kostic, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 918-926.
- [12] P. D. Beer, D. K. Smith, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, 46, 1-96.
- [13] B. Dietrich, D. L. Fyles, T. M. Fyles, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 2763-2787.
- [14] T. Oost, A. Filippazzi, M. Kalesse, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 1005-1011.
- [15] P. Molina, M. Alajarín, P. Sánchez-Andrada, J. Sanz-Aparicio, M. Martínez-Ripoll, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 2922-2927.
- [16] a) A. Metzger, E. V. Anslyn, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 682-684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 649-652; b) P. D. Beer, M. G. B. Drew, D. K. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 543, 259-261.
- [17] H. Dibowski, F. P. Schmidtchen, *Tetrahedron* **1995**, 51, 2325-2330.
- [18] H. Dibowski, F. P. Schmidtchen, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 487-489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 476-478.
- [19] a) I. Solodin, T. D. Heath, *Synlett* **1996**, 617-618; b) J.-P. Vigneron, N. Oudrhiri, M. Fauquet, L. Vergely, J.-C. Bradley, M. Basseville, P. Lehn, J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, 93, 9682-9686; c) N. Oudrhiri, J.-P. Vigneron, M. Peuchmaur, T. Leclerc, J.-M. Lehn, P. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, 94, 1651-1656.
- [20] J. M. W. Mackenzie, M. J. Virnig, *Henkel-Referate* **1996**, 32, 131-135.

- [21] D. H. R. Barton, J. D. Elliott, S. D. Géro, *Chem. Commun.* **1981**, 1136-1137.
- [22] D. H. R. Barton, J. D. Elliott, S. D. Géro, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1982**, 2085-2090.
- [23] W. Kantlehner, J. J. Kapassakalidis, P. Speh, H.-J. Bräuner, *Liebigs Ann.* **1980**, 389-393.
- [24] D. J. Brunelle (General Electric Co.), US 5,081,298, **1990** [*Chem. Abstr.* **1992**, 116, 128171n].
- [25] T. Schlama, L. Alcaraz, C. Mioskowski, *Synlett* **1996**, 571-572.
- [26] R. C. Mehrotra in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 269-291.
- [27] a) P. Ray, *Chem. Rev.* **1961**, 61, 313-359; b) L. Coghi, M. Lanfranchi, G. Pelizzi, P. Tarasconi, *Transition Met. Chem.* **1978**, 3, 69-76; c) C. H. L. Kennard, G. Smith, E. J. O'Reilly, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 77, L113-L115; d) A. De, *Acta Cryst. Sect. C* **1990**, 46, 1004-1006.
- [28] a) G. Singh, H. Zimmer, *Organomet. Chem. Rev.* **1967**, 2, 279-348; b) E. W. Abel, S. A. Mucklejohn, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 37, 107-111; c) A. Maurer, D. Fenske, J. Beck, W. Hiller, J. Strähle, E. Böhm, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. Teil B* **1988**, 43, 5-11; d) P. Imhoff, C. J. Elsevier, C. H. Stam, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 175, 209-216; e) W. K. Holley, G. E. Ryschkewitsch, A. E. Koziol, G. J. Palenik, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 239, 171-175.
- [29] R. Appel, P. Volz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 413, 45-50.
- [30] M. T. Reetz, E. Bohres, R. Goddard, *Chem. Commun.* **1998**, 935-936.
- [31] E. M. A. Ratilla, N. M. Kostic, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4427-4428.
- [32] K. Kanamori, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4698-4701.
- [33] N. J. Milne, *J. Surfactants and Detergents* **1998**, 1, 253-261.
- [34] K. Rück-Braun, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1998**, 46, 646-650.
- [35] R. Hage, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1996**, 9, 385-395.
- [36] A. Sobkowiak, H.-C. Tung, D. T. Sawyer, *Prog. Inorg. Chem.* **1992**, 40, 291-352.
- [37] L. Que Jr., A. E. True, *Prog. Inorg. Chem.* **1990**, 38, 97-200.
- [38] G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Prog. Inorg. Chem.* **1989**, 37, 99-142.
- [39] R. Manchanda, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 144, 1-38.
- [40] W. Rüttinger, G. C. Dismukes, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1-24.
- [41] K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1179-1198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1153-1172.
- [42] J. Kerschner, L. van der Wolf, J. H. Koek, R. P. Potman (Unilever PLC), EP 0522817A1, **1993**.
- [43] R. J. Martens, T. Swarthoff (Unilever PLC), CA 2083661, **1993**.
- [44] S. H. Jureller, J. L. Kerschner, R. Humphreys (National Starch and Chemical Investment Holding Corporation), US 5,329,024, **1994**.

- [45] B. L. Feringa, M. Lubben, R. M. Hermant, R. S. Twisker, L. Que Jr. (Unilever PLC), WO 95/34628, **1995**.
- [46] F. S. MacBeath, R. A. Knox (The Procter & Gamble Company), EP 0682105A2, **1995**.
- [47] M. Beller, A. Tafesh, R. W. Fischer, B. Scharbert (Hoechst AG), DE 19523891C1, **1996**.
- [48] H. Blum, U. Pegelow, B. Mayer, W. Kläui, K. Diemert (Henkel KGaA), DE 19529905A1, **1997**.
- [49] R. M. Hermant, B. A. M. J. Jong, (Unilever PLC), WO 97/48787, **1997**.
- [50] A. Tafesh, M. Beller, V. Friderichs, G. Reinhardt (Hoechst AG), DE 19600159 A1, **1997**.
- [51] H. Blum, U. Pegelow, B. Mayer (Henkel KGaA), DE 19628809A1, **1998**.
- [52] H. Vahrenkamp in *Bioinorganic Chemistry: Transition Metals in Biology and their Coordination Chemistry. Research Report. Deutsche Forschungsgemeinschaft* (Hrsg.: A. X. Trautwein), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 540-551.
- [53] W. Brandt, J. Wirbser, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. Teil B* **1991**, 46, 440-448.
- [54] U. Brand, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 663-669.
- [55] M. Ruf, K. Weis, H. Vahrenkamp, *Chem. Commun.* **1994**, 135-136.
- [56] R. Gregorzik, U. Hartmann, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2117-2122.
- [57] U. Hartmann, R. Gregorzik, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2123-2127.
- [58] M. Ruf, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1025-1028.
- [59] U. Brand, R. Burth, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1083-1086.
- [60] M. Ruf, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6571-6578.
- [61] M. Ruf, F. A. Schell, R. Walz, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, 130, 101-104.
- [62] E. Kimura, T. Shiota, T. Koike, M. Shiro, M. Kodama, *J. Am Chem. Soc.* **1990**, 112, 5805-5811.
- [63] H. Kurosaki, K. Hayashi, Y. Ishikawa, M. Goto, *Chem. Lett.* **1995**, 691-692.
- [64] G. Wieland, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 2178-2193.
- [65] A. V. Santoro, G. Mickevicius, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 117-120.
- [66] P. Pruszyński, *Can. J. Chem.* **1986**, 65, 626-629.
- [67] K. T. Leffek, P. Pruszyński, K. Thanapaalasingham, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 590-595.
- [68] P. Pruszyński, K. T. Leffek, *Can. J. Chem.* **1991**, 69, 205-210.
- [69] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1992**.
- [70] P. Boldt, T. Eisenträger, C. Glania, J. Göldenitz, P. Krämer, R. Matschiner, J. Rase, R. Schwesinger, J. Wichern, R. Wortmann, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 672-675.
- [71] R. B. Homer, K. W. Alwis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1976**, 781-784.

- [72] A. J. Papa, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1426-1430.
- [73] J. F. Stearns, H. Rapoport, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3608-3614.
- [74] H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 1805-1820.
- [75] B. Rathke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 297-309.
- [76] S. J. Angyal, W. K. Warburton, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *53*, 2492-2494.
- [77] I. A. Cliffe in *Comprehensive Organic Functional Group Transformations*, Vol. 6 (Hrsg.: A. R. Katritzky, O. Meth-Cohn, C. W. Rees), Elsevier Science Ltd., Oxford, **1987**, S. 639-675.
- [78] a) H. Lecher, F. Graf, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1923**, *56*, 1326-1330; b) H. Lecher, F. Graf, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1924**, *438*, 154-169.
- [79] a) H. Lecher, F. Graf, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1925**, *445*, 61-77; b) F. Graf, F. Gnädinger, K. Bolz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1927**, *455*, 139-168.
- [80] H. Bredereck, K. Bredereck, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2278-2295.
- [81] W. D. McGhee, Y. Pan, D. P. Riley, *Chem. Commun.* **1994**, 699-700.
- [82] W. McGhee, D. Riley, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6205-6207.
- [83] A. Hassner, L. R. Krepski, V. Alexanian, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 2069-2076.
- [84] R. Knorr, A. Trzeciak, W. Bannwarth, D. Gillessen, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1927-1930.
- [85] T. Isobe, K. Fukuda, T. Ishikawa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1729-1735.
- [86] H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 836-845.
- [87] H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1232-1245.
- [88] P. Pruszyński, K. T. Leffek, B. Borecka, T. S. Cameron, *Acta Crystallogr. Sect. C.* **1992**, *48*, 1638-1641.
- [89] G. Barcelo, D. Grenouillat, J.-P. Senet, G. Sennyey, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 1839-1848.
- [90] W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 108-126.
- [91] E. Kühle, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 18-32; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 20-34.
- [92] J. C. Jochims, R. Abu-El-Halawa, L. Zsolnai, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1161-1177.
- [93] W. Petz, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *90*, 223-226.
- [94] W. Petz, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 203-210.
- [95] R. Boese, D. Bläser, W. Petz, *Z. Naturforsch. Teil B* **1988**, *43*, 945-948.
- [96] W. Petz, F. Weller, *Z. Naturforsch. Teil B* **1991**, *46*, 297-302.
- [97] F. Weller, W. Petz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 343-345.
- [98] A. Jockisch, A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1739-1744.

- [99] W. Clegg, R. Snaith, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1309-1317.
- [100] I. Pattison, K. Wade, B. K. Wyatt, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 837-842.
- [101] N. J. Bremer, A. B. Cutcliffe, M. F. Farona, W. G. Kofron, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3264-3266.
- [102] P. J. Bailey, A. J. Blake, M. Kryszczuk, S. Parsons, D. Reed, *Chem. Commun.* **1995**, 1647-1648.
- [103] M. B. Dinger, W. Henderson, *Chem. Commun.* **1996**, 211-212.
- [104] P. J. Bailey, L. A. Mitchell, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, K. Verhorevoort, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1996**, 1351-1352.
- [105] P. J. Bailey, R. O. Gould, C. N. Harmer, S. Pace, A. Steiner, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1997**, 1161-1162.
- [106] H.-K. Yip, C.-M. Che, Z.-Y. Zhou, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **1992**, 1369-1371.
- [107] P. J. Bailey, L. A. Mitchell, S. Parsons, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2839-2841.
- [108] P. J. Bailey, S. F. Bone, L. A. Mitchell, S. Parsons, K. J. Taylor, L. J. Yellowlees, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 867-871.
- [109] J. R. da S. Maia, P. A. Gazard, M. Kilner, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4625-4630.
- [110] K. T. Holman, S. D. Robinson, A. Sahajpal, J. W. Steed, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 15-18.
- [111] R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 11-14.
- [112] R. Snaith, K. Wade, B. K. Wyatt, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 380-383.
- [113] G. A. Yuzhakova, R. P. Drovneva, M. I. Vakhrin, I. I. Lapkin, *Zh. Obshch. Khim.* **1978**, 48, 811-814; *J. Gen. Chem. USSR Engl. Transl.* **1978**, 48, 740-742.
- [114] G. A. Yuzhakova, I. I. Lapkin, R. P. Drovneva, M. V. Mazilkina, *Zh. Obshch. Khim.* **1981**, 51, 880-885; *J. Gen. Chem. USSR Engl. Transl.* **1981**, 51, 731-735.
- [115] A. E. Przybyla, J. Robbins, N. Menon, H. D. Peck Jr., *FEMS Microbiology Reviews* **1992**, 88, 109-136.
- [116] D. P. Fairlie, W. G. Jackson, B. W. Skelton, H. Wen, A. H. White, W. A. Wickramasinghe, T. C. Woon, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1020-1028.
- [117] E. Breslow in *Inorganic Biochemistry Vol. 1 and 2* (Hrsg.: G. L. Eichhorn), Elsevier, Amsterdam, **1975**, S.227-279.
- [118] N. de Vries, C. E. Costello, A. G. Jones, A. Davison, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1348-1352.
- [119] K. T. Leffek, A. Jarczewski, *Can. J. Chem.* **1991**, 69, 1238-1244.
- [120] W. P. Fehlhammer, R. Metzner, W. Sperber, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 829-833.

- [121] P. J. Bailey, K. J. Grant, S. Pace, S. Parsons, L. J. Stewart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4263-4266.
- [122] W. Schneider, A. Bauer, A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1417-1422.
- [123] a) J. Pickardt, B. Kühn, *Z. Naturforsch. Teil B* **1996**, *51*, 1701-1706; b) J. Pickardt, B. Kühn, *Z. Naturforsch. Teil B* **1996**, *51*, 1469-1472; c) M. F. C. Guedes da Silva, E. M. P. R. P. Branco, Y. Wang, J. J. R. Fraústo da Silva, A. J. L. Pombeiro, R. Bertani, R. A. Michelin, M. Mozzon, F. Benetello, G. Bombieri, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 89-99; d) M. J. Begley, P. Hubberstey, P. H. Walton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 957-962; e) M. J. Begley, O. Eisenstein, P. Hubberstey, S. Jackson, C. E. Russell, P. H. Walton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1935-1942; f) M. J. Begley, P. Hubberstey, P. H. Walton, *Chem. Commun.* **1989**, 502-503; g) H. Fischer, F. Seitz, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 185-195; h) P. Hubberstey, C. P. Falshaw, *J. Chem. Res. S* **1982**, 176-177.
- [124] a) J. Münchenberg, O. Böge, H. Thönnessen, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 655-660; b) J. Münchenberg, A. K. Fischer, H. Thönnessen, P. G. Jones, R. Schmutzler, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 361-374; c) J. Münchenberg, O. Böge, A. K. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur* **1994**, *86*, 103-121.
- [125] a) V. Plack, J. Münchenberg, H. Thönnessen, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 865-875; b) J. Münchenberg, H. Thönnessen, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1825-1832; c) J. Münchenberg, H. Thönnessen, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch. Teil B* **1996**, *51*, 1150-1160; d) J. Münchenberg, J. R. Goerlich, A. K. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 348-354.
- [126] a) M. Mitewa, G. Gencheva, P. R. Bontchev, O. Angelova, J. Macicek, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1273-1278; b) A. J. Canty, N. Chaichit, B. M. Gatehouse, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 592-596; c) A. J. Canty, M. Fyfe, B. M. Gatehouse, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1467-1471.
- [127] a) N. Kuhn, M. Grathwohl, M. Steimann, G. Henkel, *Z. Naturforsch. Teil B* **1998**, *53*, 997-1003; b) N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 769-774.
- [128] N. Barba-Behrens, A. Vázquez-Olmos, S. E. Castillo-Blum, G. Höjer, S. Meza-Höjer, R. M. Hernández, M. D. J. Rosales-Hoz, R. Vicente, A. Escuer, *Transition Met. Chem.* **1996**, *21*, 31-37.
- [129] A. W. Johnson, *Ylides and Imines of Phosphorus*, John Wiley & Sons, Chichester, **1993**, S. 403-483.
- [130] Y. P. Egorov, A. A. Kudryavtsev, *Zh. Obshch. Khim.* **1983**, *53*, 2222-2228; *J. Gen. Chem. USSR Engl. Transl.* **1983**, *53*, 2003-2008.

- [131] M. R. Marre, M. Sanchez, J. F. Brazier, R. Wolf, J. Bellan, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 456-468.
- [132] R. Schwesinger, J. Willaredt, H. Schlemper, M. Keller, D. Schmitt, H. Fritz, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2435-2454.
- [133] J. Tang, J. Dopke, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5015-5020.
- [134] J. Pinkas, J. Tang, Y. Wan, J. G. Verkade, *Phosphorus Sulfur* **1994**, *87*, 193-207.
- [135] R. Schwesinger, C. Hasenfratz, H. Schlemper, L. Walz, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1420-1422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1361-1363.
- [136] K. Issleib, M. Lischewski, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1973**, *3*, 255-266.
- [137] P. Haasemann, J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *408*, 293-303.
- [138] V. A. Kovenya, A. P. Marchenko, A. M. Pinchuk, *Zh. Obshch. Khim.* **1981**, *51*, 2678-2684; *J. Gen. Chem. USSR Engl. Transl.* **1981**, *51*, 2310-2314.
- [139] A. P. Marchenko, A. M. Pinchuk, *Zh. Obshch. Khim.* **1978**, *48*, 2789-2790; *J. Gen. Chem. USSR Engl. Transl.* **1978**, *48*, 2529.
- [140] G. N. Koidan, A. P. Marchenko, A. A. Kudryavtsev, A. M. Pinchuk, *Zh. Obshch. Khim.* **1982**, *52*, 2001-2011; *J. Gen. Chem. USSR Engl. Transl.* **1982**, *52*, 1779-1787.
- [141] W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch. Teil B* **1978**, *33*, 1452-1456.
- [142] H. Schmidbaur, G. Blaschke, *Z. Naturforsch. Teil B* **1978**, *33*, 1556-1558.
- [143] A. P. Marchenko, G. N. Koidan, A. M. Pinchuk, *Zh. Obshch. Khim.* **1983**, *53*, 670-677; *J. Gen. Chem. USSR Engl. Transl.* **1983**, *53*, 583-589.
- [144] H. J. Bestmann, R. Zimmermann in *Organic Phosphorus Compounds Vol. 3* (Hrsg.: G. M. Kosolapoff, L. Maier), Wiley, New York, **1972**, S. 1-184.
- [145] E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* **1967**, *4*, 291-481.
- [146] a) H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 635-646; b) Y. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 437-472; c) Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1353-1406.
- [147] H.-J. Vetter, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 1308-1315.
- [148] H. Goldwhite, P. Gysegem, S. Schow, C. Swyke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 12-15.
- [149] J. Bellan, M. R. Marre, M. Sanchez, R. Wolf, *Phosphorus Sulfur* **1981**, *12*, 11-18.
- [150] G. O. Nevstad, C. Romming, J. Songstad, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1985**, *39*, 691-699.
- [151] N. I. Gusar, M. P. Chaus, Y. P. Gololobov, *Zh. Obshch. Khim.* **1979**, *49*, 1782-1787; *J. Gen. Chem. USSR Engl. Transl.* **1979**, *49*, 1565-1569.
- [152] M. P. Ponomarchuk, L. S. Sologub, L. F. Kasukhin, V. P. Kukhar, *Zh. Obshch. Khim.* **1985**, *55*, 1725-1730; *J. Gen. Chem. USSR Engl. Transl.* **1983**, *55*, 1532-1536.

- [153] H. Goldwhite, P. Gysegem, S. Schow, C. Swyke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 16-18.
- [154] L. Horner, H. Oediger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1959**, 627, 142-162.
- [155] H. Nöth, H. J. Vetter, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 1981-1987.
- [156] A. M. Pinchuk, A. P. Marchenko, I. N. Zhmurova, A. P. Martynyuk, *Zh. Obshch. Khim.* **1975**, 45, 1015-1020; *J. Gen. Chem. USSR Engl. Transl.* **1975**, 45, 1002-1006.
- [157] W. Ried, H. G. Appel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 679, 51-55.
- [158] R. Appel, R. Kleinstück, K.-D. Ziehn, F. Knoll, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 3631-3639.
- [159] R. Appel, M. Halstenberg, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 263.
- [160] I. N. Zhmurova, A. P. Martynyuk, *Zh. Obshch. Khim.* **1974**, 44, 82-85; *J. Gen. Chem. USSR Engl. Transl.* **1974**, 44, 79-82.
- [161] R. Appel, B. Blaser, R. Kleinstück, K.-D. Ziehn, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 1847-1854.
- [162] B. Castro, J.-R. Dormoy, B. Dourtoglu, G. Evin, C. Selve, J.-C. Ziegler, *Synthesis* **1976**, 751-752.
- [163] S. Poignant, J. R. Gauvreau, G. J. Martin, *Can. J. Chem.* **1980**, 58, 946-952.
- [164] J.-R. Dormoy, B. Castro, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3321-3322.
- [165] R. Appel, U. Gläsel, V. I. Gläsel, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 1542-1545.
- [166] J. Laynez, M. Menéndez, J. L. Saiz Velasco, A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero, P. Molina, M. Alajarín, A. Vidal, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 709-713.
- [167] A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero, P. Molina, M. Alajarín, A. Vidal, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, 1667-1676.
- [168] A. P. Marchenko, G. N. Koidan, A. M. Pinchuk, *Zh. Obshch. Khim.* **1984**, 54, 2691-2696; *J. Gen. Chem. USSR Engl. Transl.* **1984**, 54, 2405-2409.
- [169] J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 71, 159-164.
- [170] a) M. W. Avis, M. E. van der Boom, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 527, 263-276; b) M. W. Avis, C. J. Elsevier, N. Veldman, H. Kooijman, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1518-1528; c) P. Imhoff, J. H. Gülpen, K. Vrieze, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, C. J. Elsevier, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 235, 77-88; c) P. Imhoff, R. van Asselt, J. M. Ernsting, K. Vrieze, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, A. P. Kentgens, *Organometallics* **1993**, 12, 1523-1536; d) P. Imhoff, R. van Asselt, C. J. Elsevier, M. C. Zoutberg, C. H. Stam, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 184, 73-87; e) P. Imhoff, C. J. Elsevier, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 361, C61-C65.
- [171] N. Burford, R. E. v. H. Spence, J. F. Richardson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1615-1619.
- [172] R. D. Kroshefsky, J. G. Verkade, J. R. Pipal, *Phosphorus Sulfur* **1979**, 6, 377-389.

- [173] K. D. Karlin, Y. Gultneh, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, 35, 219-327.
- [174] K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 12, 1-35.
- [175] Y. Moro-Oka, K. Fujisawa, N. Kitajima, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 241-248.
- [176] R. S. Nyholm, A. Turco, *Chem. Ind.* **1960**, 74-75.
- [177] P. M. Plaksin, R. C. Stoufer, M. Mathew, G. J. Palenik, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2121-2122.
- [178] S. R. Cooper, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6623-6630.
- [179] M. Stebler, A. Ludi, H.-B. Bürgi, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4743-4750.
- [180] K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitols, J. J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7398-7411.
- [181] U. Bossek, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6387-6388.
- [182] U. Bossek, M. Saher, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Chem. Commun.* **1992**, 1780-1782.
- [183] P. Chaudhuri, K. Wieghardt, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, 35, 329-436.
- [184] a) T. L. Favre, R. Hage, K. van der Helm-Rademacher, J. H. Koek, R. J. Martens, T. Swarthoff, M. R. P. van Vliet (Unilever), EP 91458397, **1991**; b) T. L. Favre, R. Hage, K. van der Helm-Rademacher, J. H. Koek, R. J. Martens, T. Swarthoff, M. R. P. van Vliet (Unilever), EP 91458398, **1991**.
- [185] J. H. Koek, S. W. Russell, L. van der Wolf, R. Hage, J. B. Warnaar, A. L. Spek, J. Kerschner, L. DelPizzo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 353-362.
- [186] J. L. Kerschner, V. C. Quee-Smith (Lever Brothers Company), US 5,280,117, **1994**.
- [187] R. Hage, J. I. Iburg, J. Kerschner, J. H. Koek, E. L. M. Lempers, R. J. Martens, U. S. Racherla, S. W. Russell, T. Swarthoff, M. R. P. van Vliet, J. B. Warnaar, L. van der Wolf, B. Krijnen, *Nature* **1994**, 369, 637-639.
- [188] A. E. Comyns, *Nature* **1994**, 369, 609-610.
- [189] J. F. Boe, J.-J. Girerd, C. Guignard, J.-L. Séris, J.-B. Verlhac, WO 94/00234, **1994**.
- [190] D. De Vos, T. Bein, *Chem. Commun.* **1996**, 917-918.
- [191] P. Layman, *Chem. Eng. News* **1994**, 8.
- [192] S. C. Chaudhry, D. Kummer, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 339, 241-252.
- [193] a) K. Heidenbluth, R. Scheffler, H. Toenjes, J. Schmidt (VEB Arzneimittelwerk Dresden), Brit. 1,029,326, **1966** [Chem. Abstr. **1966**, 65, 2225 b]; b) K. Heidenbluth, R. Scheffler, H. Toenjes, J. Schmid, Ger.(East) 45,356, **1966** [Chem. Abstr. **1966**, 65, 8878e];
- [194] W. Kantlehner, H. Jaus, L. Kienitz, H. Bredereck, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 2096-2113.
- [195] B. Schmidt, persönliche Mitteilung, Marburg **1997**.

- [196] a) A. W. Frank, *Can. J. Chem.* **1981**, 59, 27-33; b) A. W. Frank, D. J. Daigle, *Phosphorus Sulfur* **1981**, 10, 255-260; c) A. W. Frank, G. L. Drake Jr., *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 4040-4045.
- [197] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 537-544.
- [198] N. W. Alcock, R. G. Kingston, P. Moore, C. Pierpoint, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1937-1943.
- [199] F. Lions, K. V. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2733-2738.
- [200] M. Newcomb, J. M. Timko, D. M. Walba, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6392-6398.
- [201] R. R. Whitney, D. A. Jaeger, *J. Heterocycl. Chem.* **1980**, 17, 1093-1095.
- [202] E. J. T. Chrystal, L. Couper, D. J. Robins, *Tetrahedron* **1995**, 10241-10252.
- [203] a) M. E. Haeg, B. J. Whitlock, H. W. Whitlock Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 692-696; b) F. Guérin, D. H. McConville, J. J. Vittal, *Organometallics* **1995**, 14, 3154-3156.
- [204] a) B. Alpha, E. Anklam, R. Deschenaux, J.-M. Lehn, M. Pietraskiewicz, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 1042-1052; b) R. Ziessel, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1990**, 73, 1149-1162.
- [205] E. B. Fleischer, A. E. Gebala, A. Levey, P. A. Tasker, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 3042-3044.
- [206] H. Stetter, W. Böckmann, *Chem. Ber.* **1951**, 84, 834-839.
- [207] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1991**, S. 9.
- [208] H.-O. Kalinowski, H. Kessler, *Org. Magn. Reson.* **1974**, 6, 305-312.
- [209] V. J. Bauer, W. Fulmor, G. O. Morton, S. R. Safir, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6846-6847.
- [210] H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 427-430.
- [211] H. Kessler, D. Leibfritz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 737, 53-60.
- [212] H. Kessler, D. Leibfritz, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 2158-2169.
- [213] T. Schlama, V. Gouverneur, A. Valleix, A. Greiner, L. Toupet, C. Mioskowski, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4200-4202.
- [214] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, 4th Ed., Harper Collins, New York, **1993**.
- [215] W. Galezowski, P. K. Bakshi, K. T. Leffek, T. S. Cameron, *Can. J. Chem.* **1994**, 72, 352-356.
- [216] a) G. Maas, B. Feith, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 518-519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 511; b) B. Feith, H.-M. Weber, G. Maas, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 3276-3296.
- [217] E. Schaumann, E. Kausch, E. Rossmanith, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1543-1559.

- [218] G. J. Martin, M. Sanchez, M.-R. Marre, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 4989-4992.
- [219] R. M. Kamalov, G. S. Stepanov, L. F. Chertanova, A. A. Gazikasheva, R. Z. Musin, I. A. Litvinov, M. A. Pudovik, *Phosphorus Sulfur* **1992**, 68, 227-240.
- [220] F. Hartmann, D. Mootz, R. Schwesinger, *Z. Naturforsch. Teil B* **1996**, 51, 1369-1374.
- [221] P. W. N. M. van Leeuwen, W. L. Groeneveld, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1967**, 3, 145-146.
- [222] S. F. Lincoln, A. M. Hounslow, D. L. Pisaniello, B. G. Doddridge, J. H. Coates, A. E. Merbach, D. Zbinden, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1090-1093.
- [223] P. Sobota, J. Utko, S. Szafert, Z. Janas, T. Glowiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3469-3473.
- [224] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1988**, S. 46-47.
- [225] a) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2003-2005; b) H. P. Fritz, K.-E. Schwarzhan, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 208-211; c) T. H. Crawford, J. Swanson, *J. Chem. Educ.* **1971**, 48, 382-386; d) J. Löliger, R. Scheffold, *J. Chem. Educ.* **1972**, 49, 646-647; e) D. H. Grant, *J. Chem. Educ.* **1995**, 72, 39-40; f) J. Heck, *NMR-Ermittlung magnetischer Momente*, Skript zum Praktikum, Universität Marburg, **1984**.
- [226] F.H. Allen, *Cambridge Structural Database System 1999 (Version 5.17, April 1999)*, Cambridge Crystallographic Data Centre, **1999**.
- [227] S. Gorter, A. D. van Ingen Schenau, G. C. Verschoor, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, 30, 1867-1871.
- [228] E. Sinn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 162-165.
- [229] I. Sotofte, K. Nielsen, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1984**, 38, 257-260.
- [230] M. Lubben, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 230, 169-172.
- [231] P. M. Richards, R. K. Quinn, B. Morosin, *J. Chem. Phys.* **1973**, 59, 4474-4477.
- [232] M. Ciampolini, G. P. Speroni, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 45-49.
- [233] M. Ciampolini, N. Nardi, G. P. Speroni, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, 1, 222-233.
- [234] E. Keller, *SCHAKAL 92 - A computer program for the graphic representation of molecular and crystallographic models*, Kristallographisches Institut der Universität, Freiburg, **1992**.
- [235] F. L. Phillips, F. M. Shreeve, A. C. Skapski, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 687-692.
- [236] W. Shuangxi, Z. Ying, Z. Fangjie, W. Qiuying, W. Liufang, *Polyhedron* **1992**, 11, 1909-1915.
- [237] a) B. C. Unni Nair, J. E. Sheats, R. Pontecello, D. Van Engen, V. Petrouleas, G. C. Dismukes, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1582-1587; b) R. E. Marsh, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 572-573.

- [238] P. Bonhôte, M. Ferigo, H. Stoeckli-Evans, W. Marty, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, *49*, 2102-2107.
- [239] R. Rajan, R. Rajaram, B. Unni Nair, T. Ramasami, S. Kumar Mandal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2019-2021.
- [240] K. H. Sugiyarto, D. C. Craig, A. D. Rae, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1993**, *46*, 1269-1290.
- [241] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849-850.
- [242] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049-4050.
- [243] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 449-468; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 428-447.
- [244] W. J. Kasowski, J. C. Bailar Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3212-3218.
- [245] M. S. Lah, H. Chun, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1782-1785.
- [246] M. Di Vaira, F. Mani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 191-194.
- [247] M. Ciampolini, N. Nardi, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1150-1154.
- [248] M. Di Vaira, P. L. Orioli, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 1269-1272.
- [249] P. S. Bryan, J. C. Dabrowiak, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 296-299.
- [250] E. J. Laskowski, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 457-470.
- [251] H. Adams, N. A. Bailey, J. D. Crane, D. E. Fenton, J.-M. Latour, J. M. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1990**, 1727-1735.
- [252] K. Wiegardt, U. Bossek, D. Ventur, J. Weiss, *Chem. Commun.* **1985**, 347-349.
- [253] K. S. Hagen, W. H. Armstrong, H. Hope, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 969-971.
- [254] H. Saltzman, J. G. Sharefkin, *Org. Synth.* **1963**, *43*, 60-61.
- [255] M. J. Camenzind, F. J. Hollander, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4301-4308.
- [256] D. H. Evans, K. M. O'Connell, R. A. Petersen, M. J. Kelly, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 290-293.
- [257] G. A. Mabbott, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 697-702.
- [258] P. T. Kissinger, W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 702-706.
- [259] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*,
- [260] W. E. Geiger, *Prog. Inorg. Chem.* **1985**, *33*, 275-352.
- [261] *Handbook of Chemistry and Physics, 1st Student Edition* (Hrsg.: R. C. Weast), CRC Press, Boca Raton, **1988**.
- [262] D. Zhang, D. H. Busch, P. L. Lennon, R. H. Weiss, W. L. Neumann, D. P. Riley, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 956-963.
- [263] G. Ricciardi, A. Bavoso, A. Bencini, A. Rosa, F. Lelj, F. Bonosi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2799-2807.
- [264] A. R. Oki, D. J. Hodgson, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *170*, 65-73.
- [265] E. J. Larson, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3810-3818.

- [266] M. Mikurya, D. Jie, Y. Kakuta, T. Tokii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 1132-1139.
- [267] M. G. B. Drew, C. J. Harding, V. McKee, G. G. Morgan, J. Nelson, *Chem. Commun.* **1995**, 1035-1038.
- [268] M. Ray, B. S. Hammes, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, A. S. Borovik, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1527-1532.
- [269] M. Ray, A. P. Golombek, M. P. Hendrich, V. G. Young Jr., A. S. Borovik, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6084-6085.
- [270] M. Ray, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, A. S. Borovik, *Chem. Commun.* **1995**, 1777-1778.
- [271] C. C. Cummins, J. Lee, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1510-1512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1501-1503.
- [272] J. S. Freundlich, R. R. Schrock, C. C. Cummins, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6476-6477.
- [273] R. R. Schrock, C. C. Cummins, T. Wilhelm, S. Lin, S. M. Reid, M. Kol, W. M. Davis, *Organometallics* **1996**, *15*, 1470-1476.
- [274] G. A. Koutsantonis, F. C. Lee, C. L. Raston, *Chem. Commun.* **1994**, 1975-1976.
- [275] R. H. Prince in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 925.
- [276] L. Maier, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 1723-1741.
- [277] P. Vojtíšek, J. Podlahová, K. Malý, J. Hasek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1993**, *58*, 1354-1362.
- [278] P. Vojtíšek, I. Císarová, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1996**, *61*, 1321-1334.
- [279] L. Maier, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 1608-1616.
- [280] N. W. Alcock, P. Moore, H. A. A. Omar, C. J. Reader, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2643-2648.
- [281] a) H. Adams, N. A. Bailey, D. E. Fenton, Q.-Y. He, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1533-1539; b) T. Sato, H. Takeda, K. Sakai, T. Tsubomura, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *246*, 413-421; c) P. Scrimin, P. Tecilla, U. Tonellato, G. Valle, A. Veronese, *Chem. Commun.* **1995**, 1163-1164; d) Q. Lu, Q. H. Luo, A. B. Dai, Z. Y. Zhou, G. Z. Hu, *Chem. Commun.* **1990**, 1429-1430; e) R. J. Sime, R. P. Dodge, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 537-541; f) G. D. Andreotti, P. C. Jain, E. C. Lingafelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4112-4115.
- [282] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1996**.
- [283] A. Hazell, J. McGinley, H. Toftlund, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1999**, 1271-1276.
- [284] R. S. Drago, D. W. Meek, R. Longhi, M. D. Joesten, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1056-1060.
- [285] M. Di Vaira, P. L. Orioli, *Chem. Commun.* **1965**, 590.

-
- [286] F. Mani, C. Mealli, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 54, L77-L79.
- [287] D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1962**, 2, 433-434.
- [288] V. Zanotti, V. Rutar, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, 177-191.
- [289] R. B. King, A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1837-1846.
- [290] J. E. Ellis, G. L. Rochfort, *Organometallics* **1982**, 1, 682-689.
- [291] F. A. Cotton, R. M. Wing, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 314-317.
- [292] J. D. Crane, D. E. Fenton, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1990**, 3647-3653.
- [293] P. Chaudhuri, K. Wieghardt, Y.-H. Tsai, C. Krüger, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 427-432.
- [294] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1993**.
- [295] G.M. Sheldrick, *SHELXS-97 - Programm zur Kristallstrukturlösung*, Universität Göttingen, **1997**.
- [296] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97 - Programm zur Kristallstrukturverfeinerung*, Universität Göttingen 1997.
- [297] G.M. Sheldrick, *SHELXA-97 - Programm zur Absorptionskorrektur der Kristallstrukturen*, Universität Göttingen, **1997**.
- [298] A.L. Spek, *Platon- Programm zur geometrischen Auswertung von Strukturdaten (Version 71298)*, Universität Utrecht, **1980-1998**.